

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

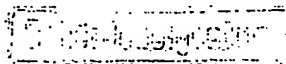
51

Int. Cl. 2:

C08 G 18/70

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 04 400 A1

11

Offenlegungsschrift 25 04 400

21

Aktenzeichen: P 25 04 400.2

22

Anmeldetag: 1. 2. 75

43

Offenlegungstag: 5. 8. 76

50

Unionspriorität:

32 33 31

50

Bezeichnung:

Lagerstabile, Carbodiimidgruppen enthaltende Polyisocyanate

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Wagner, Kuno, Dr., 5090 Leverkusen; Block, Hans-Dieter, Dr., 5000 Köln;
Schäfer, Walter, Dr., 5090 Leverkusen

2 1 4 3 5 7 1 0 0 1 1

Sft-RM

509 Leverkusen, Bayerwerk

31. JAN. 1975

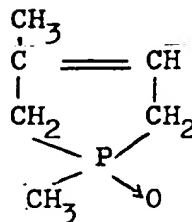
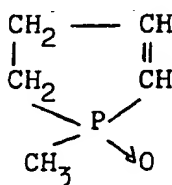
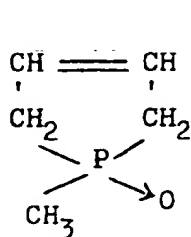
Lagerstabile, Carbodiimidgruppen enthaltende
Polyisocyanate

Die vorliegende Erfindung betrifft lagerstabile, Carbodiimid- und/oder Uretonimgruppen enthaltende Polyisocyanate bzw. lagerstabile Lösungen von gegebenenfalls Isocyanatgruppen enthaltenden Carbodiimiden und/oder Uretonimininen in carbodiimidgruppenfreien Polyisocyanaten. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Produkte durch "Heterogenkatalyse" sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethankunststoffen. Gemäß einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich in einem Gemisch verschiedener Isocyanate einzelne Isocyanate selektiv carbodiimidisieren.

Carbodiimide können aus Isocyanaten in besonders einfacher Weise in eleganter Reaktion sogar bei Raumtemperatur nach der grundlegenden Verfahrensweise des Deutschen Patents DBP 1 130 594 mit Phospholinoxiden als Katalysatoren hergestellt werden. Die technisch wichtigsten und wirksamsten Katalysatoren, die praktisch jedes aromatische Mono- und Polyisocyanat schon bei Raumtemperatur sehr rasch carbodiimidisieren und reaktionsträgere aliphatische oder cycloaliphatische Mono- und Polyisocyanate bei Temperaturen

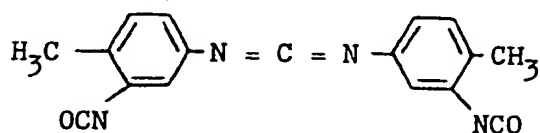
2

oberhalb von etwa 150°C in Carbodiimide überführen, sind solche der allgemeinen Formeln

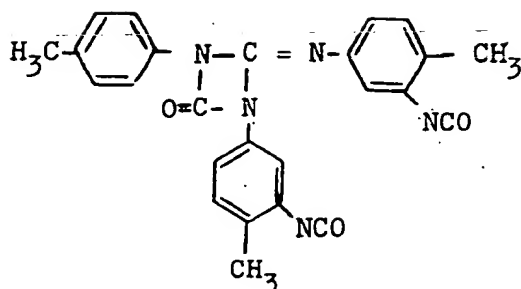


Derartige Katalysatoren haben auch bereits zur Herstellung von Polycarbodiimid-Schaumstoffen technische Verwendung gefunden.

Wie die Erfahrung gezeigt hat, gelingt es nicht, die Carbodiimidbildung mit den genannten leicht löslichen Katalysatoren, die in Form einer "Homogenkatalyse" abläuft, so abzustoppen, daß lagerstabile Isocyanatgruppen enthaltende Carbodiimide oder Polycarbodiimide erhalten werden; ebenso ist es nicht möglich, stabile Lösungen von Diisocyanatocarbodiimiden wie z.B.



oder α, ω -Diisocyanato-bis-carbodiimiden, α, ω -Diisocyanato-tris-carbodiimiden oder Isocyanato-uretoniminen, beispielsweise



in überschüssigen monomeren Mono- bzw. Polyisocyanaten herzustellen. Die katalytisch hochwirksamen löslichen Phosphorin-oxide können nämlich durch keines der bekannten Desaktivierungsmittel wie z.B. Phosphoroxichlorid, Zinkchlorid, Dimethylcarbamidsäurechlorid, Benzoylchlorid, Salzsäure, Bortrifluorid, Alkylierungsmittel, etc. zur Gänze blockiert werden. Die Carbodiimidbildung aber auch die Polymerisation zu Polycarbodiimiden und vernetzten Produkten läßt sich also nicht völlig abstoppen. Infolge der fortschreitenden, wenn auch verlangsamten, Carbodiimidbildung entsteht in geschlossenen Gefäßen bald ein hoher Kohlendioxidüberdruck, der Anlaß zu gefährlichen Unfällen geben kann.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es gelingt, Carbodiimidisierungskatalysatoren ohne wesentliche Beeinträchtigung ihrer katalytischen Wirkung über ionische Bindungen an eine unlösliche hochmolekulare, anorganische oder organische Matrix zu binden. Man erhält auf diese Weise hochmolekulare, unlösliche Katalysatoren, die zu jedem beliebigen Zeitpunkt aus dem Reaktionsgemisch wieder entfernt werden können, wodurch es möglich wird, Mono- oder bevorzugt Polyisocyanate in lagerstabile Carbodiimide bzw. Polycarbodiimide mit funktionellen NCO-Gruppen und/oder in lagerstabile Gemische von (Poly)carbodiimiden mit Polyisocyanaten zu überführen. Besonders Überraschend ist dabei die Tatsache,

daß es sogar gelingt, gewisse Mono- oder Polyisocyanate aus einem Isocyanatgemisch selektiv zu carbodiimidisieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit lagerstabile, katalysatorfreie Gemische von gegebenenfalls nur teilweise carbodiimidierten Mono- und/oder Polyisocyanaten, welche gegebenenfalls noch carbodiimidgruppenfreie Mono- und/oder Polyisocyanate enthalten.

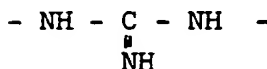
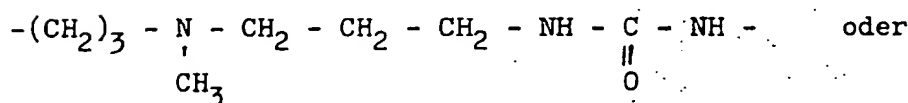
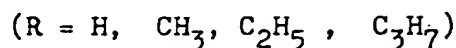
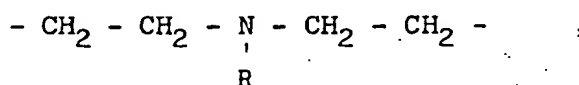
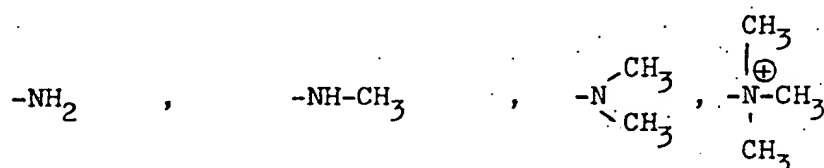
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Mono- und/oder Polyisocyanate in Kontakt mit hochmolekularen, unlöslichen Katalysatoren bringt, welche aus einer hochmolekularen, unlöslichen, anorganischen oder organischen Matrix und über ionische Bindungen mit dieser Matrix verknüpften niedermolekularen Carbodiimidisierungskatalysatoren bestehen, nach Erreichen des gewünschten Carbodiimidisierungsgrades den hochmolekularen, unlöslichen Katalysator entfernt und anschließend gegebenenfalls carbodiimidgruppenfreie Mono- und/oder Polyisocyanate hinzufügt.

Gegenstand der Erfindung ist darüberhinaus auch die Verwendung der erfindungsgemäßen, Isocyanat- und Carbodiimidgruppen bzw. Uretonimin-Gruppen enthaltenden Gemische zur Herstellung von Polyurethankunststoffen.

Die ionische Bindung zwischen hochmolekularer Matrix und niedermolekularem Carbodiimidisierungskatalysator wird vorzugsweise dadurch bewirkt, daß die Matrix basische und der Katalysator saure Gruppen eingebaut enthalten. Als hochmolekulare Trägermaterialien kommen z.B. grundsätzlich alle handelsüblichen Anionenaustauscher anorganischer oder organischer Art infrage, wie sie in der Literatur, z.B. in Houben Weyl, Band I/1, Allgemeine Laboratoriumspraxis (1958), Seite 525-532, näher beschrieben sind. Geeignete anorganische

S

Trägermaterialien sind beispielsweise Skapolythe, Hydroxylapatite oder Eisenoxidgele. Bevorzugte organische Trägermaterialien sind basische Gruppen enthaltende, vernetzte Polyole oder Mischpolymerisate des Styrols, wie sie in der Praxis allgemein als Anionenaustauscher verwendet werden. Grundsätzlich sind jedoch beliebige hochmolekulare, unlösliche organische Trägermaterialien geeignet, die durch Polymerisations- oder Polykondensationsreaktionen hergestellt wurden und basische Gruppen, vorzugsweise solche der Formeln



enthalten.

Hochmolekulare organische Trägermaterialien der verschiedenartigsten chemischen Zusammensetzung, die derartige basische Gruppen enthalten, werden im Beispielteil ausführlich be-

schrieben. In Tabelle 1 ist eine Reihe von handelsüblichen, für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Anionenaustauschern zusammengestellt.

Erfindungsgemäß geeignete basische Trägermaterialien sind auch Polyäthylenimine, die z.B. mit 1,4-Bis-(chlormethyl)-benzol vernetzt wurden, wie sie z.B. in Die makromolekulare Chemie 128 (1969), 229-235 (Nr. 3141) beschrieben sind.

Die bevorzugt verwendeten Trägermaterialien bestehen aus Polystyrol, das mit 2 - 6 Gew.-% an Divinylbenzol, bevorzugt mit 4 - 5 Gew.-% Divinylbenzol, vernetzt ist.

Die Trägermaterialien enthalten pro Milligramm vorzugsweise etwa $20,5 \cdot 10^{17}$ bis $10,3 \cdot 10^{17}$ der obengenannten basischen Gruppen.

Tabelle 1

Matrix	ionische Gruppe	Kornstruktur	Korngröße (mm)	Schüttgewicht (g/l gequollenes Harz)	Totalkapazität (m val/ml gequollenes Harz)
Polystyrol mit 4 Gew. % Divinylbenzol	$\oplus -N(CH_3)_2CH_2CH_2OH$	makroporös	0,3-1,5	660-700	1,2
Polystyrol mit 5 Gew. % Divinylbenzol	$\oplus -N(CH_3)_2$	makroporös	0,3-1,5	600-700	
Polystyrol mit 5 Gew. % Divinylbenzol	$\oplus -N(CH_3)_3$	makroporös	0,3-1,5	650-700	1,2
Polystyrol mit 5 Gew. % Divinylbenzol	$\oplus -N(CH_3)_2$	makroporös	0,3-1,2	600-700	1,5
Polykondensat aus Epichlorhydrin und Triäthylentetramin	$\oplus -NR_2H$ und $\oplus -NR_3$	gelförmig	0,3-1,2	ca. 700	2,2
Polystyrol mit 5 Gew. % Divinylbenzol	$\oplus -N(CH_3)_3$	keine Makroporen	0,3-1,2	680-750	1,6
Polystyrol mit 5 Gew. % Divinylbenzol	$\oplus -N(CH_3)_3$	keine Makroporen	0,3-1,2	700-750	1,3

2504400

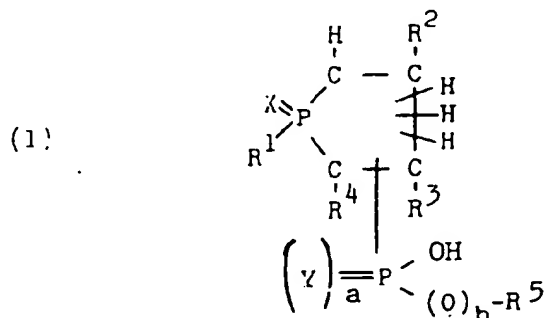
Le A 16 206

- 7 -

609832/0810

Der an der hochmolekularen Matrix zu verankernde niedermolekulare Carbodiimidisierungskatalysator muß entgegengesetzt geladene Gruppen aufweisen wie die Matrix. Grundsätzlich sind für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige an sich bekannte Carbodiimidisierungskatalysatoren geeignet, die durch den Einbau von mindestens einer ionischen Gruppe modifiziert worden sind. Vorzugsweise wird, wie oben erläutert, mit Katalysatoren gearbeitet, welche saure Gruppen, beispielsweise Carboxyl-, Sulfonsäure-, Phosphonsäuregruppen, etc. eingebaut enthalten. Auf Grund ihrer einfachen technischen Zugänglichkeit sind mit Phosphon-, Thiophosphon- und Phosphinsäuregruppierungen modifizierte cyclische Phosphin-oxide erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Derartige Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel

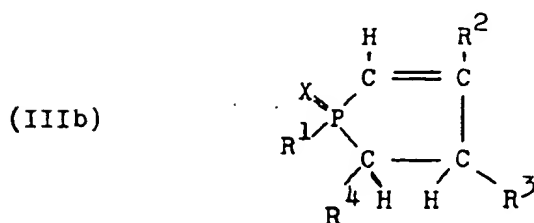
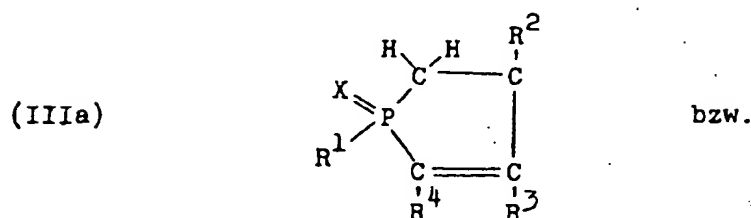
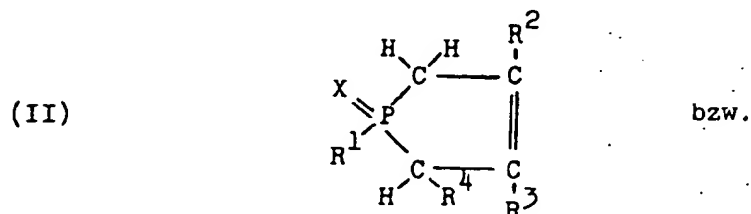


wobei

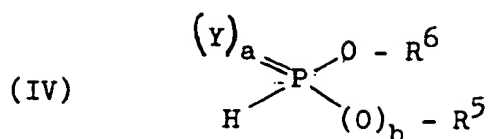
- R^1 für einen Alkyl- oder einen Arylrest mit bis zu 14 C-Atomen,
 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ für einen C_1 - bis C_4 -Alkylrest, für Wasserstoff, Chlor oder Brom,
 R^5 für Wasserstoff, einen C_1 - bis C_{12} -Alkylrest und, falls $b = 0$, für einen C_6 - bis C_{12} -Arylrest

X, Y für Sauerstoff oder Schwefel stehen und
a, b = 0 oder 1 sind.

Verbindungen dieser Art können relativ einfach hergestellt werden, indem man 5-gliedrige cyclische Phosphin oxide der allgemeinen Formeln



in denen R¹, R², R³, R⁴ und X die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben, mit Phosphor-Wasserstoff-Bindungen enthaltenden Stoffen der allgemeinen Formel



in denen a, b, R^5 und Y die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben und in denen R^6 für einen Alkylrest oder Wasserstoff steht, in Gegenwart an sich bekannter Radikalstarter oder energiereicher Strahlung bei Temperaturen von etwa 50°C bis etwa 300°C umgesetzt und gegebenenfalls anschließend verseift.

Die Ausgangsmaterialien mit den allgemeinen Strukturformeln II und III sind bekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. G. M. Kosolapoff, L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1972 ff., Vol. 3, S. 370-371, S. 458-463 und Vol. 4, S. 9-10, S. 48). Beispiele für solche 5-gliedrigen ungesättigten Phospinoxide, deren Doppelbindung sich sowohl in 2,3- wie in 3,4-Stellung befinden kann, sind z.B.

1-Methyl-1-oxophospholin
 1-Äthyl-1-oxophospholin
 1-Butyl-1-oxophospholin
 1-(2-Äthylhexyl)-1-oxophospholin
 1-Methyl-1-thiophospholin
 1-(2-Chloräthyl)-1-oxophospholin
 1-Phenyl-1-oxophospholin
 1-p-Tolyl-1-oxophospholin
 1-Chlormethyl-1-oxophospholin

M

1,3-Dimethyl-1-oxophospholin
1,2-Dimethyl-1-oxophospholin
1-Methyl-3-chlor-1-oxophospholin
1-Methyl-3-brom-1-oxophospholin
1-Chlorphenyl-1-oxophospholin
1,3,4-Trimethyl-1-oxophospholin
1,2,4-Trimethyl-1-oxophospholin
1,2,2-Trimethyl-1-oxophospholin
1-Phenyl-1-thiophospholin
1-Phenyl-3-methyl-1-oxophospholin
1-Phenyl-2,3-dimethyl-1-oxophospholin

Als Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen können für das erfindungsgemäße Verfahren z.B. folgende eingesetzt werden:

Dimethylphosphit
Diäthylphosphit,
Di-iso-propylphosphit
Di-n-propylphosphit
Di-i-butylphosphit
Di-n-octylphosphit
Di-decylphosphit
Methyl-äthylphosphit

Methanphosphonigsäuremethylester
Methanphosphonigsäureäthylester
Methanphosphonigsäure-n-butylester
Äthanphosphonigsäuremethylester
Äthanphosphonigsäure-2-äthylhexylester
Benzolphosphonigsäuremethylester
Benzolphosphonigsäure-i-propylester

R

Dimethylphosphinoxid
Methyläthylphosphinoxid
Di-n-butylphosphinoxid
Methylphenylphosphinoxid
Diphenylphosphinoxid
Dimethylthiophosphit
Diäthylthiophosphit
Di-i-butylthiophosphit
Methanthiophosphonigsäuremethylester
Dimethylphosphinsulfid

Dimethylphosphin
Diäthylphosphin
Diphenylphosphin
Methylphenylphosphin
Dibutoxyphosphin
Methylphosphin
Äthylphosphin
Phenylphosphin

Als Reaktionsinitiatoren kommen im Temperaturbereich von etwa 50 bis 300°C aktive Radikalbildner, vor allem

organische Peroxide, aliphatische Azoverbindungen sowie energiereiche Strahlung infrarot, z.B. Dialkylperoxide, wie Di-tert.-butylperoxid, Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Succinylperoxid, Nonanoylperoxid, Lauroylperoxid, Peroxyester wie tert.-Butyl-peroctoat, tert.-Butyl-perisobutytrat, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, sowie Peroxyketale und Percarbonate, Azoisobuttersäurenitril, Azo-bis-isobutanol-di-acetat sowie auch UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Gammastrahlung. Andere äquivalente Radikalbildner sind dem Fachmann geläufig, ihre

Eignung kann durch einfache Vorversuche gegebenenfalls leicht überprüft werden.

Die Umsetzung der Reaktionspartner wird im allgemeinen in der Weise durchgeführt, daß in die vorgelegte Phosphor-Wasserstoff-Verbindung im Molverhältnis von ca. 1:0,1 bis 1:1 das 5-gliedrige ungesättigte Phosphinoxid eingetropft wird. Ein Lösungsmittel ist nicht erforderlich, doch kann gewünschtenfalls ein inertes Lösungsmittel verwendet werden. Der Radikalbildner wird in einer Menge von 0,1 bis 20 Mol-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Mol-%, bezogen auf das 5-gliedrige ungesättigte cyclische Phosphinoxid, eingesetzt und gleichzeitig mit dem letzteren der Reaktionsmischung zugeführt. Vor der Anwendung kann der Radikalbildner sowohl in einem inerten Lösungsmittel als auch in einem der Reaktionspartner aufgelöst werden. Es ist aber auch möglich, die Reaktionsteilnehmer mit wenig oder ohne Radikalbildner zu mischen und dann das Gemisch auf Reaktionstemperatur zu erwärmen. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wird der Mischung dann der Radikalbildner, der bei dieser Temperatur eine genügend kurze Halbwertszeit haben muß, von Zeit zu Zeit portionsweise zugesetzt.

Die Umsetzungstemperaturen betragen etwa 50 bis 300°C, vorzugsweise 100 bis 200°C. Die Reaktion beansprucht je nach Größe des Ansatzes und nach Art der Reaktionsführung 0,5 bis 30 Stunden, die Reaktionsdauer kann in weiten Grenzen variiert werden.

Vorzugsweise wird die Reaktion bei Normaldruck ausgeführt, doch ist es auch möglich, bei erhöhtem oder erniedrigtem Druck zu arbeiten; die Atmosphäre kann aus Luft oder Inertgas bestehen.

N

Die Reaktionsprodukte werden anschließend partiell oder vollständig verseift, wie dies den Beispielen zu entnehmen ist, und dann auf die unlösliche, hochmolekulare, basische Gruppen enthaltende Matrix aufgebracht, wo sie unter Ausbildung ionischer Bindungen fixiert werden. Da die sauer substituierten Phospholinoxide wasserlöslich sind, kann die Matrix in sehr einfacher Weise mit den Katalysatormolekülen durch Rühren im wäßrigen Medium oder kontinuierlich auf einer Säule beladen werden.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die isomeren 1-Methyl-1-oxo-phospholan-phosphonsäuren, 1-Methyl-1-oxo-phospholan-phosphinsäuren, 1-Methyl-1-thio-phospholan-phosphonsäuren und 1-Methyl-1-oxo-phospholan-thiophosphonsäuren verwendet.

Erfindungsgemäß können grundsätzlich beliebige aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate carbodiimidisiert werden, wie sie z. B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DAS 1 202 785, amerikanische Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylen-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren,

Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in den britischen Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, m- und p-Isocyanatophenyl-sulfonyl-isocyanate gemäß der amerikanischen Patentschrift 3 454 606, perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Auslegeschrift 1 157 601 (amerikanische Patentschrift 3 277 138) beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 092 007 (amerikanische Patentschrift 3 152 162) beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 001 973, in den deutschen Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 752 261 oder in der amerikanischen Patentschrift 3 394 164 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der deutschen Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 101 394 (amerikanische Patentschriften 3 124 605 und 3 201 372) sowie in der britischen Patentschrift 889 050 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der amerikanischen Patentschrift 3 654 106 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie zum Beispiel in den britischen Patentschriften 965 474 und

1 072 956, in der amerikanischen Patentschrift 3 567 763 und in der deutschen Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1 072 385, sowie polymere Fettsäurereste enthaltende Polyisocyanate gemäß der amerikanischen Patentschrift 3 455 883.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische Polyisocyanate sind: 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat und beliebige Mischungen dieser Isomeren, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat sowie ca. 10 - 40 Gew.-%ige Lösungen von Biuretisierungs-, Allophanatisierungs-, Urethanisierungs-, Trimerisations- und Dimerisationsprodukten dieser Polyisocyanate in monomeren Polyisocyanaten, insbesondere in monomeren Toluylendiisocyanat.

Bevorzugt sind auch Mischungen der genannten monomeren Polyisocyanate, insbesondere Toluylendiisocyanat, mit ca. 5 - 95 Gew.-% an 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, die streng selektiv ohne Umsetzung des 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethandiisocyanats carbodiimidisiert werden können. Bereits durch kleine Anteile des carbodiimidisierten Toluylendiisocyanates wird das bei Raumtemperatur kristallisierende 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan unerwarteterweise zu einer lagerstabilen Mischung verflüssigt.

17

Unter den aliphatischen, cycloaliphatischen und araliphatischen Polyisocyanaten sind Tetramethylendiisocyanat, Penta-methylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan, Lysinesterdiisocyanate, m- und p-Xylylen-diisocyanat bevorzugt, bzw. Lösungen ihrer Biuretisierungs- und Dimerisierungsprodukte in den entsprechenden monomeren Polyisocyanaten, wobei wiederum wegen der selektiven Wirksamkeit der Katalysatoren die höhermolekularen Anteile praktisch ^{nicht} carbodiimidisiert werden, so daß Vernetzungen und damit verbunden ein starker Viskositätszuwachs nicht auftreten.

Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Monoisocyanate carbodiimidisiert werden. Geeignete Monoisocyanate sind z.B. Methylisocyanat, Äthylisocyanat, Propylisocyanat, Isopropylisocyanat, n-Butylisocyanat, n-Hexylisocyanat, n-Chlorhexylisocyanat, Phenylisocyanat, Tolylisocyanat, p-Chlorphenylisocyanat, 2,4-Dichlorphenylisocyanat und Trifluormethyl-phenylisocyanat. Erfindungsgemäß können auch diese Monoisocyanate im Gemisch mit höhermolekularen Polyisocyanaten selektiv carbodiimidisiert werden und so z.B. zur Verflüssigung von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan eingesetzt werden, ohne daß dabei das 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (trotz seiner extrem reaktiven NCO-Gruppen) mitreagiert.

Die Carbodiimidisierung dieser Mono- und Polyisocyanate bzw. ihrer Gemische erfolgt erfindungsgemäß so, daß ^{man} die Isocyanat-gegebenenfalls gelöst in inerten Lösungsmitteln wie beispielsweise Toluol, Xylol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Decalin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Butylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Tetramethylharnstoff, - mit vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.-%, der mit Katalysatormolekülen beladenen Matrix

AP

(bezogen auf Isocyanat) bei Temperaturen zwischen etwa 50 und 200°C, vorzugsweise 130 bis 185°C, und gegebenenfalls unter Druck in Kontakt bringt. Dies geschieht am einfachsten so, daß der Katalysator in die flüssigen bzw. gelösten Isocyanate unter Rühren eingetragen und nach Erreichen des gewünschten Carbodiimidisierungsgrades wieder durch Dekantieren oder Filtrieren entfernt wird. Der Umsetzungsgrad läßt sich leicht durch Messung des Volumens des während der Carbodiimidisierungsreaktion entstehenden CO₂ verfolgen. Die Katalysatoren können in der Regel mehr als 5 bis 10 mal ohne Beeinträchtigung ihrer Wirksamkeit wieder verwendet werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, die Carbodiimidisierung in einer Säule kontinuierlich ablaufen zu lassen, sofern durch eine geeignete Anordnung für ein ungehindertes Entweichen des bei der Reaktion gebildeten CO₂ gesorgt wird.

Aus umfangreichen analytischen Untersuchungen der chemischen Veränderungen des Katalysatormoleküls während der Carbodiimidisierungsreaktion ist zu schließen, daß die über ionische Bindungen an die Matrix fixierten Phosphinoxide und auch ihre Thioanalogen in einem ersten Reaktionsschritt zunächst in Phosphinimin-Derivate übergehen, worauf durch Addition eines weiteren Isocyanatmoleküls intermediär ein viergliedriger Ring entsteht, welcher schließlich unter gleichzeitiger Rückbildung der Phosphinoxid-Gruppe in das Carbodiimid zerfällt. Der Reaktionsverlauf ist in dem Schema von Figur 1 beispielhaft dargestellt.

In Figur 1 können R und R' gleich oder verschieden sein und stellen Reste dar, wie sie durch Entfernung einer NCO-Gruppe aus einem organischen Mono- oder Polyisocyanat entstehen.

Technisch besonders interessant ist, wie bereits erwähnt, daß 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, seine Isomeren und höhermolekularen mehrkernigen Homologen, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden können, unter geeigneten Reaktionsbedingungen (Korngröße und Porosität des Katalysators, Temperatur und gegebenenfalls Lösungsmittel) als praktisch inertes "Lösungsmittel" für die Carbodiimidisierung niedermolekularer Mono- und Polyisocyanate dienen können, weil sie aus sterischen Gründen nicht in der Lage sind, an die aktiven Stellen der Katalysatormatrix heranzudiffundieren. Gleiches gilt auch für andere aromatische Polyisocyanate höheren Molekulargewichts, z.B. für substituierte Diphenylmethandiisocyanate, Diisocyanatodiphenyläther, die Hydrierungsprodukte der Diphenylmethandiisocyanate, für 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan etc. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können in ihrer Wirkung so selektiv eingestellt werden, daß es gelingt, im Gemisch mit derartigen ^{Polyiso-}cyanaten z.B. Phenylisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat, Lysinmethylesterisocyanat, ω -Chlorhexylisocyanat oder die Toluylendiisocyanate auch in sehr geringen Mengen an der Katalysatormatrix selektiv zu carbodiimidisieren.

Die Selektivität der erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren bei der Carbodiimidbildung erinnert an die Funktion von Enzymen beim Ablauf biologischer Reaktionen. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß je nach der Porengröße, der Porenanzahl und dem Vernetzungsgrad der hochmolekularen Matrix Mono- bzw. Polyisocyanate nur bis zu einer bestimmten Molekülgröße an die "aktiven Zentren" herandiffundieren können, bzw. in Hohlräume der Matrix mit aktiven Zentren "A", wie sie in Figur 2 schematisch dargestellt sind, hineinpassen und so das aktive Zentrum mit ihren NCO-Gruppen erreichen können.

Auch die bei der Carbodiimidisierungsreaktion in erster Stufe gebildeten Diisocyanatocarbodiimide bzw. die Triisocyanatouretonimine, die durch Addition eines weiteren Diisocyanatmoleküls an das Diisocyanatocarbodiimid entstehen, können infolge ihrer Molekülgröße bereits sehr schlecht an die aktiven Zentren der Katalysatormatrix herandiffundieren. Aus diesem Grunde gelingt es, hohe Carbodiimidisierungsgrade zu erreichen und trotzdem sehr niedrig viskose Verfahrensprodukte herzustellen.

In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die technisch besonders interessante Möglichkeit hingewiesen, kleine Mengen an vergleichsweise niedermolekularen Mono- bzw. Diisocyanaten (vorzugsweise Toluylendiisocyanat) in bei Raumtemperatur kristallinen Polyisocyanaten (beispielsweise Diisocyanatodiphenylmethan oder Naphthylendiisocyanat) selektiv in Carbodiimidgruppen enthaltende Diisocyanate überzuführen, die dann ein weiteres Molekül Polyisocyanat unter Ausbildung von Uretonimin-Strukturen addieren. Schon in relativ kleinen Anteilen (3 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-%) führen diese Carbodiimidpolyisocyanate bzw. Uretoniminpolyisocyanate zu einer Verflüssigung des im reinen Zustand kristallinen Polyisocyanats.

Aufgrund der Selektivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist es auch möglich, in den technisch interessanten modifizierten Polyisocyanatgemischen (bevorzugt jenen auf der Grundlage von Toluylendiisocyanat), welche Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Biuret- und/oder Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate enthalten, trotz der hohen Funktionalität dieser modifizierten Polyisocyanate noch mehr als 20 Gew.-% der in derartigen Mischungen vorhandenen "monomeren" Diisocyanate in die Diisocyanatocarbodiimide bzw. Triisocyanatouretonimine überzuführen, ohne dabei vernetzte Produkte zu

erhalten. Dies ist ein besonders Überraschendes Ergebnis, da die "homogene" Katalyse mit Hilfe der üblichen Phosphorin-oxide sofort auch zu einer Vernetzung der hochfunktionellen-modifizierten Polyisocyanate führen würde.

Wie bereits erläutert, hängt die Selektivität der erfindungs-gemäß zu verwendenden hochmolekularen Katalysatoren in erster Linie von der Porosität und Teilchengröße der Matrix ab, die auf an sich bekannte Weise durch geeignete Wahl der Ausgangskomponenten (bei anionische Gruppen aufweisenden Polystyrolen beispielsweise durch Variation des Mengenver-hältnisses von Styrol und Divinylbenzol) in weiten Grenzen eingestellt werden kann. Darüberhinaus ist es auch möglich, die Selektivität des Katalysators durch Zusatz eines geeig-neten Lösungsmittels, in welchem die Matrix anquillt (bei-spielsweise Xylol im Falle einer Polystyrolmatrix) zu variieren. Selbstverständlich ist es auch möglich, die Wirksamkeit der Katalysatoren durch Temperaturerhöhung zu steigern. Mit zunehmender Temperatur wird daher ein zu-nächst sehr selektiver Katalysator gegenüber Isocyanaten mit immer größeren molekularen Dimensionen wirksam. (siehe Beispiel 23). Die Selektivität einer bestimmten, mit Carbo-diimidisierungskatalysator beladenen Matrix kann vom Fach-mann aufgrund einer einfachen Versuchsreihe sehr leicht be-stimmt werden, indem die Katalysatormatrix mit verschiedenen Mono- und Polyisocyanaten unter Variation der Temperatur in Kontakt gebracht wird. Ob und wie schnell die Carbo-diimidisierungsreaktion abläuft, läßt sich am einfachsten durch Messung des während der Reaktion entwickelten Kohlen-dioxids erkennen.

Selbstverständlich ist es erfindungsgemäß nicht unbedingt erforderlich, selektiv wirkende hochmolekulare Katalysatoren einzusetzen, denn es ist ohne weiteres möglich, die er-

82

findungsgemäß hergestellten (gegebenenfalls nur teilweise) carbodiimidisierten Mono- und/oder Polyisocyanate nachträglich mit weiteren Polyisocyanaten zu vermischen. Auch auf diese Weise lassen sich lagerstabile Gemische von hoch- und/oder niedermolekularen Polyisocyanaten mit gegebenenfalls Isocyanatgruppen aufweisenden hoch- und/oder niedermolekularen Carbodiimiden bzw. Uretonimininen herstellen.

Da im erfindungsgemäßen Verfahren der Carbodiimidisierungskatalysator im Gegensatz zu den bisher bekannten Katalysatoren vollständig entfernt werden kann, lassen sich grundsätzlich Mischungen mit beliebigem Carbodiimidgruppen-Gehalt herstellen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind jedoch Mischungen, die etwa 3 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, an Carbodiimiden bzw. Polycarbodiimiden bzw. Uretonimininen enthalten. Von besonderer technischer Bedeutung sind die folgenden Polyisocyanat/Carbodiimid-Gemische:

- a) Mischung aus 100 Gew.-Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und/oder 1,5-Naphthylendiisocyanat und 5 bis 30 Gew.-Teilen an Diisocyanatcarbodiimiden des Toluylendiisocyanats bzw. den entsprechenden Triisocyanatouretonimininen.
- b) Mischungen aus 100 Gew.-Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und/oder 1,5-Naphthylendiisocyanat und 10 bis 30 Gew.-Teilen an Carbodiimiden des Phenylisocyanats, Hexamethylen-diisocyanats, Tetramethylen-diisocyanats, Cyclohexylisocyanats oder Tolylisocyanats bzw. deren Uretonimininen.
- c) Mischungen aus 100 Gew.-Teilen Toluylendiisocyanat und 5 bis 30 Gew.-Teilen an carbodiimidisiertem Phenylisocyanat oder Tolylisocyanat bzw. deren Uretonimininen.

- d) Mischung aus 100 Gew.-Teilen modifiziertem Toluylen-diisocyanat, welches 10 bis 40 Gew.-% an Biuret-, Allophanat-, Urethan- oder Isocyanuratpolyisocyanaten auf Basis Toluylendiisocyanat enthält, und 10 bis 20 Gew.-Teilen an Toluylendiisocyanatcarbodiimid bzw. dem entsprechenden Triisocyanatouretonimin.
- e) Mischung aus 100 Gew.-Teilen an Biuretpolyisocyanaten des Hexamethylendiisocyanats (vorzugsweise Umsetzungsprodukten aus 1 Mol Wasser und etwa 2 bis 3 Mol Hexamethylendiisocyanat) und 10 bis 30 Gew.-Teilen des Carbodiimids von Hexamethylendiisocyanat bzw. den entsprechenden Uretoniminpolyisocyanaten.
- f) Mischungen aus 100 Gew.-Teilen ^{an} α, ω -Diisocyanatoprepolymeren aus 1 Mol α, ω -Dihydroxypolyestern oder -polyäthern der weiter unten beschriebenen Art und 1,4 bis 2,5, vorzugsweise 1,6 bis 2 Mol Toluylendiisocyanat, Diisocyanatodiphenylmethan oder Hexamethylendiisocyanat und 5 bis 30 Gew.-Teilen an Carbodiimiden, bzw. Carbodiimiddiisocyanaten bzw. den entsprechenden Uretoniminpolyisocyanaten von Phenylisocyanat, Tolylisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat oder Toluylendiisocyanat.

Die erfindungsgemäßen, gegebenenfalls Isocyanatgruppen aufweisenden Carbodiimide und ihre Lösungen in carbodiimidgruppenfreien Polyisocyanaten sind wertvolle Ausgangsprodukte für das Diisocyanat-Polyadditionsverfahren und können zur Herstellung der verschiedensten harten bis elastischen, gegebenenfalls zellförmigen, Kunststoffe, zur Herstellung von Lacken, Überzügen, Beschichtungen, Folien und Formkörpern herangezogen werden. Auf diese Weise hergestellte Polyurethane

enthalten in das Polymermolekül fest eingebaute Carbodiimidgruppen bzw. Uretonimierungsgruppen (= verkappte Carbodiimidgruppen), welche gleichzeitig Alterungsschutzmittel gegenüber der Hydrolyse von Esterbindungen darstellen und ferner die Entflammbarkeit der Kunststoffe herabsetzen.

Die Herstellung von Polyurethanen aus den erfindungsgemäßen Polyisocyanatgemischen erfolgt auf an sich bekannte Weise durch Umsetzung mit hoch- und gegebenenfalls auch niedermolekularen Verbindungen, die mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome aufweisen.

Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 400 bis 10 000, vorzugsweise 800 bis 6000, z.B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder

ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylenetetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an

Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole oder Amine, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin, Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den deutschen Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (amerikanische Patentschriften 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, deutsche Patentschrift 1.152.536), sind geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester oder Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol oder Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyaminen und ihre Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate oder Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Vertreter dieser erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32 - 42 und Seiten 44 - 54 und Band II, 1964, Seiten 5 - 6 und 198 - 199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45 bis 71, beschrieben.

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400- 10.000, z.B. Mischungen von Polyäthern und Polyestern, eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß gegebenenfalls einzusetzende Ausgangskomponenten kommen auch Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht 32 - 400 in Frage. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf, vorzugsweise 2 oder 3 reaktionsfähige Wasserstoffatome. Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt: Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propan-diol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Di-hydroxymethyl-hydrochinon , Äthanol-

amin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, 3-Aminopropanol, Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1-Mercapto-3-amino-propan, 4-Hydroxy- oder -Amino-phthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Hydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32 - 400 verwendet werden.

Bei der Herstellung von Schaumstoffen werden erfindungsgemäß Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel mitverwendet. Als organische Treibmittel kommen z.B. Aceton, Äthylacetat, halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Äthylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyläther infrage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z.B. Azoverbindungen wie Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507 bis 510 beschrieben.

Erfindungsgemäß werden ferner oft Katalysatoren mitverwendet. Als mitzuverwendende Katalysatoren kommen solche der an sich bekannten Art infrage, z.B. tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethyl-

aminoäthyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-di-äthylaminoäthyl)-adipat, N,N-Diäthylbenzylamin, Pentamethyldiäthylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenyläthylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol. Als Katalysatoren kommen auch an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methyläthylketon, Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol und Bisphenol in Frage.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine als Katalysatoren sind z.B. Triäthanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyldiäthanolamin, N-Äthyl-diäthanolamin, N,N-

Dimethyl-äthanolamin, sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Äthylenoxid.

Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie z.B. in der deutschen Patentschrift 1 229 290 (entsprechend der amerikanischen Patentschrift 3 620 984) beschrieben sind, in Frage, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diäthylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden.

Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat oder Dioctylzinndiacetat in Betracht. Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, eingesetzt.

Erfindungsgemäß können auch oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, mitverwendet werden. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin infrage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure oder von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyäthersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, infrage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben.

Erfindungsgemäß können ferner auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z.B. Tris-chloräthylphosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlammkreide mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakterio- statisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der amerikanischen Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß infrage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Bei der Schaumstoffherstellung wird erfindungsgemäß die Verschäumung oft in Formen durchgeführt. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage. In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, es kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges

Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus den amerikanischen Patentschriften 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 121 670 und 2 307 589 bekanntgeworden sind.

Erfindungsgemäß lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen (vgl. britische Patentschrift 1 162 517, deutsche Offenlegungsschrift 2 153 086).

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung. Wo nicht anders vermerkt, sind Mengenangaben als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente zu verstehen.

Beispiel 1

Herstellung von 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäuredimethylester.

In einem 1 l-Glaskolben werden zu 550 g Dimethylphosphit unter intensivem Rühren bei einer Temperatur von 113 bis 115°C im Verlauf einer Stunde insgesamt 117 g einer ca. 1 : 1-Mischung von 1-Methyl-1-oxophospholin-2 und 1-Methyl-1-oxophospholin-3 zugetropft. Gleichzeitig wird über die Reaktionszeit verteilt eine Suspension von 8 g Dibenzoylperoxid in Siliconöl eingetragen. Alle eingesetzten Materialien sind durch wiederholtes Evakuieren und Belüften mit Stickstoff von Sauerstoff-Spuren befreit worden.

Nach Reaktionsende wird im Vakuum zunächst das Dimethylphosphit abdestilliert, dann der nicht umgesetzte Teil des 1-Methyl-1-oxophospholins (81 g), der aus annähernd gleichen Teilen der beiden Isomeren besteht. Bei der Destillation des Rückstands gehen 28 g eines fast farblosen Öls ($K_{p,5}$: 185 bis 190°C) über, das in der Vorlage zu einem weißen Kristallbrei erstarrt, der zwischen 40°C und 55°C wieder flüssig wird.

Analyse: $C_7H_{16}O_4P_2$

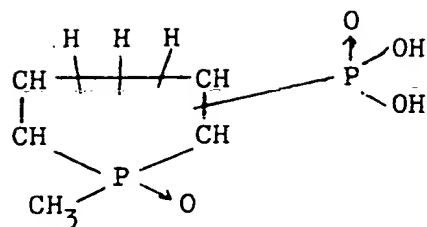
ber.:	27,4 % P	37,2 % C	7,1 % H
gef.:	28,0 % P	36,8 % C	7,0 % H

Nach gaschromatographischer Analyse liegen 4 verschiedene Isomere vor.

Die saure Verseifung dieser Verbindung führt zu den isomeren 1-Methyl-1-oxophospholan-phosphonsäuren der idealisierten Konstitution

2504400

36



(siehe Beispiel 7)

Diese Isomeren lassen sich in wäßriger Lösung oder in organischen indifferenten Lösungsmitteln in hoher Ausbeute (30-50 Gew.-%) an basische unlösliche Matrizen unter Polyammoniumsalzbildung oder unter Neutralisation an Hydroxylapatite fixieren.

Beispiel 2

Herstellung von 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäuredimethylester.

Zu 5.500 g Dimethylphosphit werden bei 110 bis 115°C unter Rühren innerhalb von 4 Stunden 2.900 g 1-Methyl-1-oxophospholin (Isomerengemisch wie in Beispiel 1) und 200 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in 750 ml Dimethylphosphit, hinzugegropft. Die Reaktion findet unter einer Stickstoff-Atmosphäre statt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Dimethylphosphits und des nicht umgesetzten Phospholinoxids (170 g) verbleiben 5.250 g 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäuredimethylester (93 % der Theorie) als Rückstand, der bei 50 bis 60°C fest wird.

Analyse: $C_7H_{16}O_4P_2$

ber.: 27,4 % P	37,2 % C	7,1 % H
gef.: 27,2 % P	37,0 % C	7,0 % H

Beispiel 3

Herstellung von 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäuredi-
äthylester.

1.380 g Diäthylphosphit werden unter Stickstoff auf 160°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden gleichzeitig 348 g 1-Methyl-1-oxophospholin und 18 g tert.-Butylperoxid innerhalb von 2 Stunden in die intensiv gerührte Reaktionsmischung eingetropft. Nicht umgesetztes Diäthylphosphit wird im Vakuum abdestilliert. Als Rückstand bleiben 755 g einer gelben Flüssigkeit, der nach Elementaranalyse und NMR-Spektrum die Konstitution eines 1-Methyl-1-oxophospholan-phosphonsäurediäthylesters zukommt. Die Substanz läßt sich bei 220 bis 225°C/1 Torr destillieren, dabei tritt geringfügige Zersetzung ein.

Analyse: $C_9H_{20}O_4P_2$

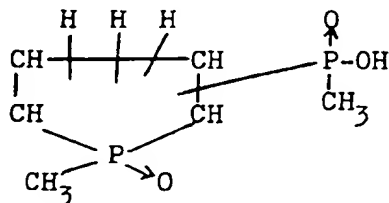
ber.:	24,4 % P	42,5 % C	7,9 % H
gef.:	24,2 % P	42,8 % C	7,8 % H

Beispiel 4

Herstellung von 1-Methyl-1-oxophospholanymethylphosphin-
säuremethylester.

Zu 282 g sauerstofffreiem Methanphosphonigsäuremethylester werden unter Rühren bei 120°C insgesamt 116 g 1-Methyl-1-oxophospholin gleichzeitig mit 6 g tert.-Butylperoctoat in 30 g Methanphosphonigsäuremethylester getropft. Die Reaktionsdauer beträgt 90 Minuten. Überschüssiger Methanphosphonigsäuremethylester und wenig 1-Methyl-oxophospholin werden abdestilliert. Der Rückstand aus 205 g 1-Methyl-1-oxophospholanymethylphosphinsäuremethylester wird zur Reinigung im

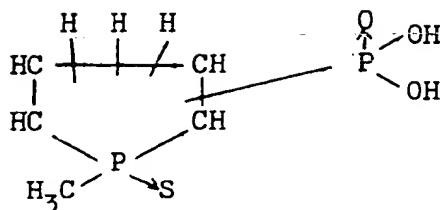
Vakuum destilliert (Kp_1 : 210 - 220°C) und ergibt 186 g reines Produkt, das sich sehr langsam zu sternförmigen Kristallen verfestigt, die ab 70°C wieder flüssig werden. Die saure Verseifung führt zu isomeren 1-Methyl-1-oxophospholanyl-methylphosphinsäuren der idealisierten Konstitution



Beispiel 5

Herstellung von 1-Methyl-1-thiophospholanphosphonsäuredimethylester.

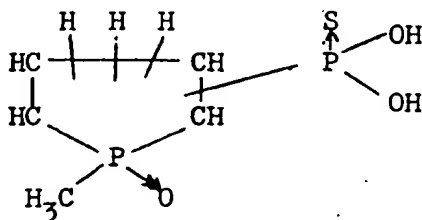
Zu 550 g Dimethylphosphit werden unter Stickstoff-Atmosphäre bei einer Temperatur von 115 bis 120°C im Verlauf einer Stunde 132 g 1-Methyl-1-thiophospholin hinzugetropft. Im gleichen Zeitraum werden 10 g tert.-Butylperoctoat in 40 ml Dimethylphosphit eingetragen. Durch Destillation bis 130°C Sumpftemperatur/1 mm Hg werden überschüssiges Dimethylphosphit und ein Teil des nicht umgesetzten 1-Methyl-1-thiophospholins zurückgewonnen. Der Rückstand (148 g) besteht aus 1-Methyl-1-thiophospholanphosphonsäuredimethylester, verunreinigt mit ca. 10 % 1-Methyl-1-thiophospholin. Auflösen in 500 ml Wasser und Extraktion mit 40 ml Trichloräthylen ergibt eine von 1-Methyl-1-thiophospholin freie wäßrige Lösung, aus der 118 g 1-Methyl-1-thiophospholanphosphonsäuredimethylester mit Chloroform reextrahiert werden können. Die saure Verseifung dieser Verbindung führt zu isomeren 1-Methyl-1-thiophospholanphosphonsäuren der idealisierten Konstitution



Beispiel 6

Herstellung von 1-Methyl-1-oxophospholanthiophosphonsäure-dimethylester.

Zu 132 g Dimethylthiophosphit werden unter Rühren in einer Stickstoff-Atmosphäre gleichzeitig 58 g 1-Methyl-1-oxophospholin und 3 g tert.-Butylperoctoat in 5 ml 1-Methyl-1-oxophospholin getropft. Die Reaktionstemperatur beträgt 120 bis 125°C. Nach Abdestillieren des Dimethylthiophosphits und einer kleinen Menge 1-Methyl-1-oxophospholin hinterbleiben 121 g 1-Methyl-1-oxophospholanthiophosphonsäuredimethylester, der beim Abkühlen kristallin erstarrt. Die farblosen Kristalle werden ab 80°C wieder flüssig. Die saure Verseifung dieser Verbindung führt zu Isomeren der Konstitution



Beispiel 7

Herstellung von 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäure.

226 g 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäuredimethylester werden mit 500 g Wasser und 300 g 36 %iger Salzsäure 3 Tage zum Sieden erhitzt. Methylchlorid und Methanol destillieren ab. Dann wird in Vakuum eingedampft und insgesamt 6 mal mit 200 g Wasser aufgenommen und wieder eingedampft. Danach ist im Rückstand kein Chlorid mehr nachweisbar und es hinterbleibt reine 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäure. Äquivalentgewicht gefunden: 98,2; berechnet: 99.

In analoger Weise kann auch die Verseifung der Verbindungen aus Beispiel 3-6 erfolgen. Die Beladung der basischen Matrizen mit den freien Säuren wird nach der Verfahrensweise der Beispiele 8 - 13 ausgeführt.

Beispiel 8

Dieses Beispiel und die folgenden Beispiele 9 - 13 beschreiben repräsentativ für die Vielzahl der möglichen Verfahrensweisen die ionische Fixierung der Katalysátoren an unlöslichen basischen Matrizen.

200 ml eines mit Natronlauge regenerierten sogenannten schwach basischen handelsüblichen Anionenaustauschers auf Polystyrolbasis mit $-N-(CH_3)_2$ -Gruppen werden in einer Säule mit 30 g 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäure in 300 ml Wasser behandelt. Das Austauscherharz hat eine makroporöse Struktur und eine Totalkapazität von 1,9 val/l. Das mit 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäure beladene Harz wird mit 3 l Wasser nachgewaschen und dann bei 90°C im Vakuum getrocknet. Das getrocknete Austauscherharz enthält ca. 30 Gew.-% 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäure.

Beispiel 9

Beispiel 8 wird mit 300 ml eines makroporösen, stark basischen handelsüblichen Anionenaustauscher auf Polystyrolbasis mit 1,2 val/l Totalkapazität und Trimethylammonium-Gruppen wiederholt. Man erhält ein Harz mit ca. 20 Gew.-% 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäure.

Beispiel 10

500 ml mit Natronlauge regeneriertes stark basisches Austauscherharz auf Polystyrolbasis werden mit 71 g 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäure als 14 %ige Lösung in Wasser versetzt. Das Harz hat eine makroporöse Struktur, eine Totalkapazität von 1,2 val/l und besitzt Dimethyl-hydroxyäthylammonium-Ionen als Ankergruppen in der festen Phase. Nach einer Kontaktzeit von 30 Minuten wird das beladene Harz dreimal mit je 1 l Wasser gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Es sind ca. 30 g 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäure in 100 g getrocknetem Harz gebunden.

Beispiel 11

500 ml eines mittelbasischen gelförmigen Austauschers auf Basis eines Polykondensats aus Epichlorhydrin und Triäthylentetramin, der neben Dimethylamin-Gruppen auch Trimethylammonium-Gruppen in der festen Phase gebunden enthält, werden mit Natronlauge regeneriert und mit Wasser neutral gewaschen. Der Austauscher mit 2,2 val/l Totalkapazität wird mit 600 ml einer 18 %igen wäßrigen 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäure-Lösung, die noch 0,16 Mol Salzsäure enthält, in Kontakt gebracht. Nach einer Kontaktzeit von 2 Stunden wird

die wäßrige Phase entfernt und die feste Phase noch viermal mit je 1 l Wasser gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Das trockene Präparat enthält 36 % 1-Methyl-1-oxo-phospholanphosphonsäure.

Beispiel 12

In gleicher Weise, wie in Beispiel 9 beschrieben, wird der makroporöse, stark basische Anionenaustauscher, der Trimethylammoniumionen als Ankergruppen enthält, anstatt mit 1-Methyl-1-oxophospholanphosphonsäure mit

- a) 1-Methyl-1-oxo-phospholan-phosphinsäure
- b) 1-Methyl-1-thio-phospholan-phosphonsäure
- c) 1-Methyl-1-oxo-phospholan-thiophosphonsäure

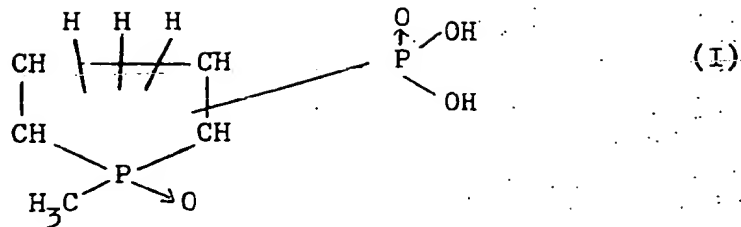
beladen.

Es werden dabei fixiert:

- a) : 32 Gew.-Tle. auf 68 Gew.-Tlen. der Matrix
- b) : 29 Gew.-Tle. auf 71 Gew.-Tlen. der Matrix
- c) : 27 Gew.-Tle. auf 73 Gew.-Tlen. der Matrix

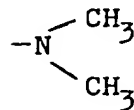
Beispiel 13

Verfährt man wie in Beispiel 8 beschrieben, so lassen sich auf verschiedenen basischen Matrizen unterschiedlicher Porosität, die als Anionenaustauscher wirken, die folgenden Gewichtsmengen an



über quartäre Ammoniumsalzgruppen fixieren:

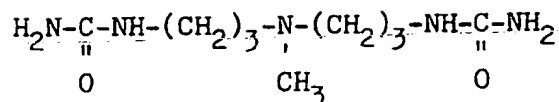
- A) Auf 64 Gew.-Teilen eines mittelbasischen, gelförmigen Anionenaustauscher auf Basis eines Phenol-Formaldehyd-Harzes, der eine geringe Porosität besitzt und



als Ankergruppe enthält, werden etwa 36 Gew.-Teile der Verbindung (I) fixiert. Das Harz wurde in folgender Weise hergestellt: zunächst wurden 1 Mol Phenol und 3 Mol Formaldehyd in 500 Vol.-Teilen Wasser bei $p_H = 1$ mit Salzsäure als Katalysator bei 80°C kondensiert, danach in einer zweiten Stufe mit 1,5 Mol Paraformaldehyd und gasförmiger Salzsäure nach bekannten Methoden in 500 Vol.-Teilen Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß chlormethyliert, in einem dritten Schritt mit Dimethylamin umgesetzt und schließlich mit 1 n-Natronlauge chloridfrei gewaschen.

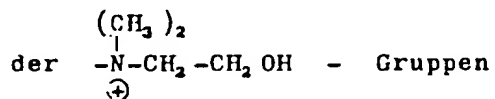
- B) Auf 70 Gew.-Teilen eines mittelbasischen, makroporösen, gelförmigen Anionenaustauschers auf Grundlage eines Phenol-Formaldehyd-Harnstoff-Formaldehyd-Polykondensates, der $>\text{N-CH}_3$ -Gruppen als Ankergruppen enthält und

aus 1 Mol Phenol, 1 Mol



und 5 Mol Formaldehyd in 800 Vol-Teilen Wasser bei $p_{\text{H}} = 1$ mit Salzsäure als Katalysator bei 80°C und anschließend mit 1 n-Natronlauge chloridfrei gewaschen wurde, werden etwa 30 Gew.-Teile der Verbindung (I) fixiert.

- C) Auf 70 Gew.-Tlen. eines sehr stark basischen makroporösen Anionenaustauschers auf Polystyrolbasis,



als Ankergruppen enthält, werden etwa 30 Gew.-Tle. der Verbindung (I) fixiert.

D) Auf 77 Gew.-Tlen. eines sehr stark basischen, nicht makroporösen Anionenaustauschers auf Polystyrolbasis, der $-N(CH_3)_3$ -Gruppen als Ankergruppen enthält, werden etwa \oplus 23 Gew.-Tle. der Verbindung (I) fixiert.

E) Auf 68 Gew.-Tlen. eines sehr stark basischen, nicht makroporösen Anionenaustauschers auf Polystyrolbasis, der $-N(CH_3)_3$ -Gruppen als Ankergruppen besitzt, werden etwa \oplus 32 Gew.-Tle. der Verbindung (I) fixiert.

Die Matrizen C), D) und E) auf Polystyrolgrundlage wurden nach der Methode der Perlpolymerisation durch Copolymerisation von Styrol mit 2-6 Gew.-% Divinylbenzol mit unterschiedlichen Porositäten hergestellt (Houben-Weyl, Band XIV/1 (1961), Makromolekulare Stoffe, Seite 146, 406, 425, 840, 1122, 1129). Die erhaltenen Perlpolymerisate wurden dann in einem weiteren Schritt der Chlormethylierung unterworfen (Houben-Weyl, Band XIV/2, Makromolekulare Stoffe (1963), Seite 667) und hierbei in vernetzte, $-CH_2Cl$ -Gruppen enthaltende Polystyrolperlen überführt. Durch Umsetzung des reaktive Chlormethylgruppen enthaltenden Polystyrols mit

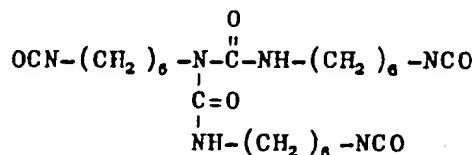
$(CH_3)_2N-CH_2CH_2OH$ erhält man den Träger der Matrix C,

durch Umsetzung mit Trimethylamin erhält man die Träger für die Matrizen D und E.

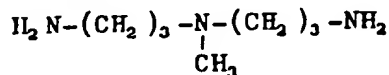
F) Auf 70 Gew.-Teilen eines wie oben beschrieben hergestellten, sehr stark basischen Anionenaustauschers auf Polystyrolbasis (5 Gew.-% Divinylbenzol als Vernetzermponente), der eine makroporöse Struktur und der $-N(CH_3)_3$ -Ankergruppen besitzt, werden etwa 30 Gew.-Teile der \oplus Verbindung (I) fixiert.

Die Matrix F besitzt ein Porenvolumen von etwa 55 %, eine Porenoberfläche von 40 - 50 m² pro Gramm Trockensubstanz und einen mittleren Porendurchmesser von etwa 200 - 400 Ångström-Einheiten. Die Korngröße liegt bei 0,3 - 1,5 mm. Die Quellbarkeit der Matrix F in aliphatischen Polyisocyanaten beträgt, gemessen an der Volumvergrößerung der Perlen, etwa 30 - 40 Vol.-%, in aromatischen Isocyanaten wie Phenylisocyanat oder 2,4-Toluylendiisocyanat etwa 90 bis 130 Vol.-%. Die Matrix enthält 2.10¹⁸ basische Gruppen pro mg. Trockensubstanz

- G) Auf 80 Gew.-Tlen. eines mit Cl-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Cl vernetzten Polyäthylenimin-Granulates werden etwa 20 Gew.-Tle. der Verbindung I fixiert.
- H) Auf 95 Gew.-Tlen. eines natürlichen anorganischen Hydroxylgruppen enthaltenden Apatitpulvers werden nach 30 stündiger Einwirkung der Verbindung (I) etwa 5 Gew.-Tle. von (I) fixiert.
- I) Auf etwa 80 Gew.-Teilen eines unlöslichen, vernetzten basischen Polyharnstoffpulvers, das durch Umsetzung von 1 Mol des Biuretriisocyanates mit der idealisierten Struktur



mit 1 Mol

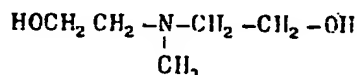


bei 30°C in 600 ml Xylol als Dispergiermittel

hergestellt wurde, werden etwa 15 Gew.-Teile der Verbindung (I) fixiert.

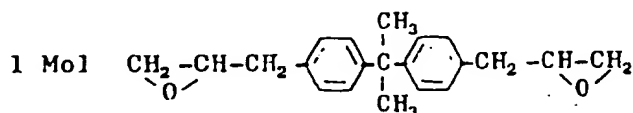
2504400

- J) Auf etwa 75 Gew.-Teilen eines basischen Polyurethanpulvers, das aus 1 Mol Hexamethylen-diisocyanat und 1 Mol

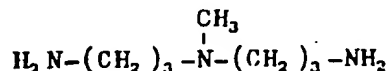


bei 60°C in 600 ml Xylol als Dispergiermittel hergestellt wurde, werden etwa 25 Gew.-Teile der Verbindung (I) fixiert.

- K) Auf etwa 84 Gew.-Tlen. eines vernetzten basischen Polyepoxid-Granulates, das aus

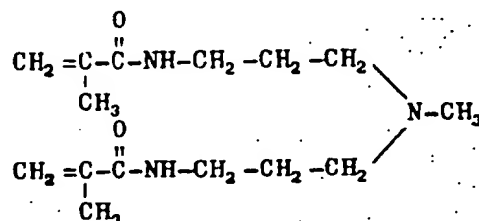


und 1 Mol



bei 90°C in 800 ml Xylol als Dispergiermittel hergestellt wurde, werden etwa 15 Gew.-Teile der Verbindung (I) fixiert.

- L) Auf etwa 88 Gew.-Teilen eines basischen, körnigen Mischpolymerisates, das durch radikalisch initiierte Emulsions-Copolymerisation mit Benzoylperoxid als Starter aus 1 Mol Styrol und 0,5 Mol

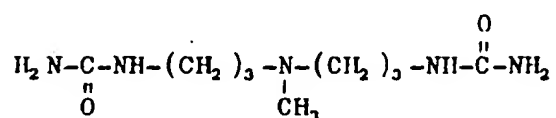


unter Verwendung von 4 g eines hochmolekularen Polyäthylenoxyds als Emulgator in 1 l Wasser bei 65°C hergestellt wurde, werden etwa 12 Gew.-Teile der Verbindung (I) fixiert.

2504400

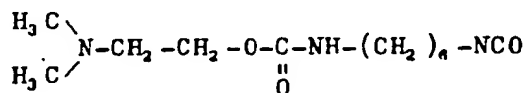
M) Auf etwa 85 Gew.-Teilen eines basische Gruppen enthaltenden Polymethylenharnstoffpulvers, das aus 1 Mol $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$,

2 Mol Formaldehyd und ein Mol



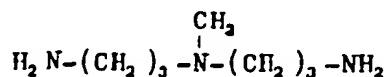
durch Kondensation mit 0,6 l Salzsäure bei $\text{p}_\text{H} = 1$ hergestellt und anschließend durch intensive Behandlung mit 1 n-NaOH chloridfrei gemacht wurde, werden etwa 15 Gew.-Tle. der Verbindung (I) fixiert.

N) Auf 83 Gew.-Teilen eines basischen Gruppen enthaltenden, urethanmodifizierten Polyvinylalkoholharzes, das durch Umsetzung von 88 g Polyvinylalkohol und 1 Mol



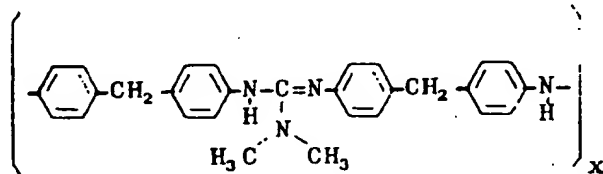
in 500 ml Dimethylformamid als Dispergiermittel unter Verwendung von 0,4 g Zinn-II-octoat als Katalysator hergestellt wurde, werden 17 Gew.-Teile der Verbindung (I) fixiert.

O) Auf 80 Gew.-Teilen eines pulverigen basischen Polyamides, das aus 1 Mol Adipinsäure, 1 Mol Hexamethyldiamin und 1 Mol



durch Schmelzkondensation unter Stickstoff bei 220°C hergestellt wurde, werden 20 Gew.-Teile der Verbindung (I) fixiert.

- p) Auf 65 Gew.-Teilen eines grobpulvrigen Polyguanidins, das aus hochmolekularen, vernetzten Polycarbodiimiden des 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans durch Anlagerung von ungefähr äquivalenten Mengen an Dimethylamin (a), Methylamin (b) bzw. Äthylamin (c) in Xylol als Dispergiermittel bei 160°C und 10 atü hergestellt wurde und in der polymeren Matrix im Fall a) die basische Gruppierung



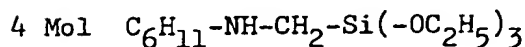
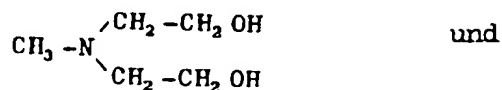
$$x = \text{ca. } 3 - 12$$

als Ankergruppe für saure Gruppen enthaltende Phospholinphospon- bzw. phosphin- oder -thiophosphonsäuren besitzt, werden 35 Gew.-Tle. der Verbindung (I) fixiert.

SD

2504400

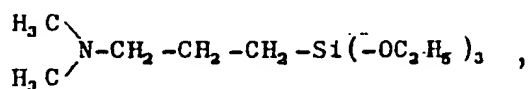
- Q) Auf 81 Gew.-Teilen einer unlöslichen, über Polysiloxan-
gruppen vernetzten Matrix, die durch Umsetzung von 4 Mol
Toluylendiisocyanat-(2,4); 1 Mol



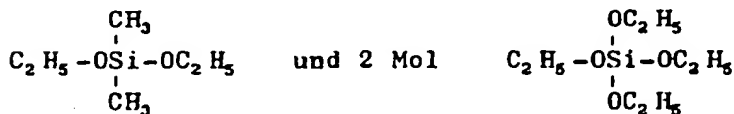
in 600 ml Xylol als Dispergiermittel bei 70°C hergestellt
und durch anschließende Wasserdampfbehandlung über Siloxan-
gruppen dreidimensional vernetzt wurde, werden 19 Gew.-Teile
der Verbindung (I) fixiert.

- R) Auf 78 Gew.-Teilen von unlöslichen, siloxangruppenreichen
Matrizen, die

- 1) durch Cohydrolyse von 1 Mol



2 Mol



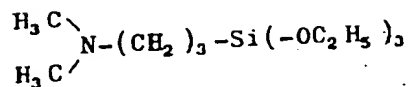
2504400

S4

in einem Gemisch aus Methanol und Wasser (Volumverhältnis 1 : 1) bei 50°C

bzw. analog dazu

2) aus 1 Mol



durch Hydrolyse

bzw.

3) aus 1 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
und 4 Mol $\text{Si}(-\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ durch Cohydrolyse

hergestellt wurden, werden etwa

- 1) 25 Gew.-Teile
- 2) 40 Gew.-Teile
- 3) 30 Gew.-Teile

der Verbindung (I) fixiert.

Beispiel 14

Die in Beispiel 13 beschriebenen unlöslichen Katalysatoren A bis R werden zur Heterogenkatalyse der Carbodiimidsierung von 2088 Gew.-Teilen (12 Mol) einer bei Raumtempe-

Le A 16 206

- 51 -

609832/0810

ratur flüssigen Toluylendiisocyanat-Mischung verwendet, die aus einer Isomeren-Mischung von 80 Gew.-% 2,4-Toluylen-diisocyanat und 20 Gew.-Teilen Toluylen-2,6-diisocyanat besteht. Es werden jeweils die in der folgenden Tabelle 2 beschriebenen Gewichtsmengen an unlöslichem Katalysator verwendet.

Der Katalysator wird dabei im Polyisocyanat bei einer Temperatur von 148 - 151°C unter gutem Rühren in Suspension gehalten. Die Carbodiimidisierung kommt sehr rasch in Gang und wird mit einer CO₂-Gasuhr gemessen. Man führt die Carbodiimidisierung in allen 21 Beispielen der Tabelle bis zum gleichen Umsetzungsgrad, indem man die Reaktion jeweils nach Entwicklung von 76 Litern CO₂ durch einfaches Abfiltrieren des Katalysators unterbricht. Aus den in der Tabelle angeführten Reaktionszeiten lassen sich die Größenunterschiede in der Geschwindigkeit der Carbodiimidisierung erkennen, die von der Diffusionsgeschwindigkeit ,
des Diisocyanates an das aktive Zentrum der Matrix und damit von der Porosität der Matrix abhängt:

Tabelle 2

Katalysa- tortyp	Gew.-Tle. Katalysa- tor	abgespaltene Menge CO ₂ in Litern	-N=C=N- Äquiva- lente	Reaktions- zeit in Stunden	% NCO der Lösung	Viskosität in cP/20°C
A (Polykon- densat- Matrix)	28	76	3,4	8	34,8	48
B (Polykon- densat- Matrix)	30	76	3,4	9	35,1	55
C (Polymeri- sat- Matrix)	24	76	3,4	4	34,8	46
D (Polymeri- sat- Matrix)	24	76	3,4	9	34,6	51
E (Polymeri- sat- Matrix)	24	76	3,4	10	35	65
F (Polymeri- sat- Matrix)	24	76	3,4	5,5	34,9	46
G (Polykon- densat- Matrix)	30	76	3,4	11	35,1	45
H (Apatit)	60	76	3,4	24	35,8	42

2504400

Fortsetzung Tabelle 2

Katalysa- tortyp	Gew.-Tle. Katalysa- tor	abgespaltene Menge CO ₂ in Litern	-N=C=N- Äquiva- lente	Reaktions- zeit in Stunden	% NCO der Lösung	Viskosität in cP/20°C
I (Poly- additions- Matrix)	30	76	3,4	9	35,1	64
J (Poly- additions- Matrix)	32	76	3,4	10	34,7	49
K (Poly- additions- Matrix)	40	76	3,4	8	35,5	42
L (Polymeri- sat- Matrix)	45	76	3,4	7	34,4	70
M (Polykon- densat- Matrix)	40	76	3,4	7	35,2	54
N (Poly- additions- Matrix)	30	76	3,4	8	34,2	74
O (Polykon- densat- Matrix)	35	76	3,4	8,5	35,2	42

2504400

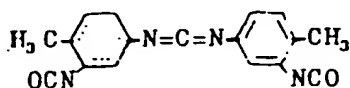
Fortsetzung Tabelle 2

Katalysatortyp	Gew.-Teile Katalysator	abgespalterte Menge CO ₂ in Litern	-N=C=N- Äquiva- lente	Reaktions- zeit in Stunden	% NCO der Lösung	Viskosität in cP/20°C
P (Polyadditions- Matrix)	28	76	3,4	9,8	34,7	55
Q (Polyadditions- Polykonden- sations-Matrix; Si-haltig)	32	76	3,4	12	35,4	42
R ₁ (Silicium ent- haltende Poly- kondensat- Matrix)	15	76	3,4	14	34,9	48
R ₂	12	76	3,4	8	35,8	42
R ₃	14	76	3,4	9	36,1	39

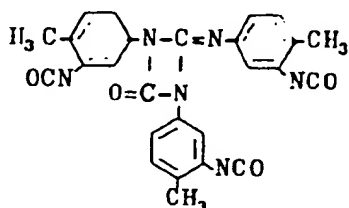
Le A 16 206

60983255/0810

Aus der bei 20 °C gemessenen Menge an abgespaltenem CO₂, dem NCO-Gehalt und spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich in allen Fällen, daß ca. 53,5 % des Toluylendiisocyanats zunächst zum Diisocyanatocarbodiimid



reagiert haben, welches dann durch das noch vorhandene freie Toluylendiisocyanat mindestens zu 65 - 70 % in das Uretonimintriisocyanat der Konstitution

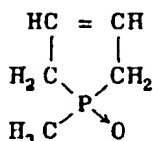


umgewandelt wurde. In den 21 Beispielen liegen daher jeweils etwa mindestens 65 - 70 Gew.-%ige Lösungen an teilweise verkappten Carbodiimid-diisocyanaten in Toluylendiisocyanat vor.

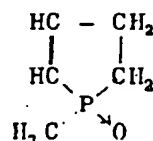
Die erfindungsgemäßen Lösungen von Diisocyanato-carbodiimiden, die mit Triisocyanatouretoniminen im Gleichgewicht stehen, sind über einen Zeitraum von 6 Monaten hinweg ohne jede CO₂-Druckausbildung in geschlossenen Gefäßen völlig lagerbeständig.

Beispiel 14 A (Vergleichsversuch)

Verfährt man nach Beispiel 14 und verwendet für die Bildung von Isocyanatocarbodiimiden und Isocyanatopolycarbodiimiden in Form einer Homogenkatalyse 4 Gew.-Tle. der isomeren Phospholinoxide



bzw.



so tritt schon bei Raumtemperatur zügige Carbodiimidbildung ein. Die Reaktion läßt sich jedoch nicht stoppen und es können demgemäß keine stabilen Lösungen an Carbodiimiddiisocyanaten bzw. Uretonimintriisocyanaten in überschüssigem monomerem Polyisocyanat hergestellt werden. Schon nach 2 Stunden ist eine derartige Lösung zu einem spröden Schaum erstarrt. Setzt man vergleichsweise zur Lösung 1-5 Gew.-% POCl_3 , Zinkchlorid, Dimethylcarbamidsäurechlorid, PCl_5 , Aluminiumchlorid, BF_3 oder gasförmiges HCl als Inhibitoren zu, nachdem etwa 76 Liter CO_2 (gemessen bei 20°C) freigesetzt worden sind, so tritt zwar eine Bremsung der weiteren Carbodiimidbildung ein, jedoch fällt der NCO -Gehalt der Lösung unter Viskositätszunahme und laufender CO_2 -Entwicklung weiter ab. Derartige Lösungen können nicht in geschlossenen Gefäßen transportiert werden und stellen infolge der Ausbildung hoher CO_2 -Drucke beträchtliche Gefahrenquellen dar, da die Gefäße spontan explodieren können.

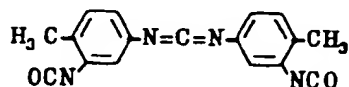
Beispiel 15

Man verfährt genau wie in Beispiel 14 beschrieben, setzt jedoch den schon einmal verwendeten Katalysator F ein zweites Mal ein und trägt die CO₂-Entwicklung graphisch in Abhängigkeit ^{von} der Zeit auf. Man findet praktisch den gleichen Kurvenverlauf wie beim ersten Versuch. Selbst nach 5 maligem Einsatz läßt sich der Katalysator immer wieder verwenden, sofern dafür Sorge getragen wird, daß nach erfolgter Filtration die poröse Struktur des Katalysators nicht durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit unter Polyharnstoffbildung zerstört wird.

Beispiel 16

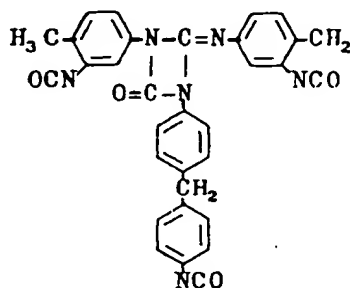
Dieses Beispiel zeigt die überraschende Selektivität des in Beispiel 13 beschriebenen Katalysators F (Matrix auf Polystyrol-Basis mit stark basischen Ankergruppen).

500 Gew.-Teile 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (2 Mol) und 34,8 Gew.-Teile (0,2 Mol) einer Mischung bestehend aus 80 Gew.-Teilen 2,4-Toluylendiisocyanat und 20 Gew.-Teilen 2,6-Toluylendiisocyanat werden mit 4 Gew.-Teilen des Katalysators F, dessen Herstellung in Beispiel 13 beschrieben wurde, 35 Minuten lang auf 165°C erhitzt. Die Carbodiimidisierung des Toluylendiisocyanats verläuft streng selektiv und man erhält eine Lösung von ca. 7 Gew.-%



in 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan. Die erhaltene Lösung besitzt eine bemerkenswert niedrige Viskosität von nur ca. 68 cP/20°C und hat einen NCO-Gehalt von etwa 31,5 %.

Das gebildete Diisocyanatocarbodiimid steht zu über 70 Gew.-% im Gleichgewicht mit dem Triisocyanato-uretonimin der idealisierten Formel



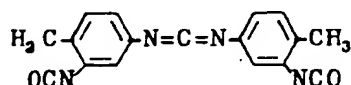
Das erfindungsgemäß gebildete Diisocyanatocarbodiimid bzw. dessen Uretonimintriisocyanat ist überraschenderweise selbst in der niedrigen Konzentration von etwa 7 Gew.-% in der Lage, das bei Raumtemperatur kristalline 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan zu verflüssigen.

Beispiel 17

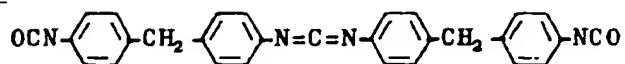
Bei der in Beispiel 16 eingehaltenen Temperatur von 165°C verläuft, wie gezeigt, die Carbodiimidisierung des Toluylendiisocyanats unter Verwendung des Katalysators F aus Beispiel 13 streng selektiv. Durch Temperaturerhöhung auf 181°C erweitert man die Porengröße, einerseits durch Wärmeausdehnung, andererseits durch den erhöhten Quellungsgrad, so daß die Carbodiimidisierung nicht mehr selektiv verläuft und auch ein Teil des

Diphenylmethandiisocyanats carbodiimidisiert wird. Man erhält hierbei neben Polycarbodiimidpolyisocyanaten des Toluylen-diisocyanates auch Carbodiimidpolyisocyanate des 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans.

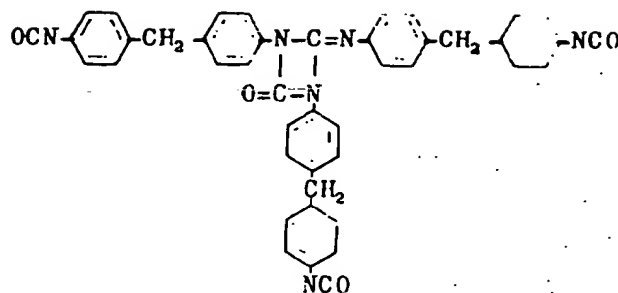
So werden z.B. aus einem Gemisch von 500 Gew.-Teilen (2 Mol) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 34,8 Gew.-Teilen (0,2 Mol) Toluylendiisocyanat-(2,4) und 4 Gew.-Teilen des Katalysators F nach 4 stündiger Reaktionszeit bei 178°C - 181°C ca. 12,6 Liter CO₂ freigesetzt. Dabei entstehen ca. 0,1 Mol



und ca. 0,46 Mol Diisocyanatoocarbodiimide der Konstitution



die sich mit den noch vorhandenen 1,18 Molen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mindestens zu 70 % zu Uretonimintriisocyanaten der idealisierten Konstitution



umsetzen. Man erhält ein bei Raumtemperatur flüssiges Polyisocyanatgemisch mit einem Gehalt von 23,5 % NCO und einer Viskosität von 1182 cP/20°C, das eine hervorragende Lagerbeständigkeit besitzt. Die Lösung enthält ca. 57 Gew.-% an Diisocyanatocarbodiimiden und Uretonimintriisocyanaten der vorgenannten idealisierten Konstitution.

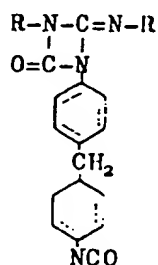
Beispiel 18

Man verfährt genau nach Beispiel 16, ersetzt aber die 0,2 Mol an Tolylendiisocyanat durch

- a) 0,2 Mol Phenylisocyanat
- b) 0,2 Mol 4-Isocyanatotoluol
- c) 0,2 Mol Benzylisocyanat
- d) 0,2 Mol ω -Chlorhexylisocyanat
- e) 0,2 Mol n-Butylisocyanat

Bei einer Temperatur von 162 - 165°C läßt sich wie in Beispiel 16 eine selektive Carbodiimidisierung der unter a) bis e) beschriebenen Monoisocyanate durchführen, wobei es wiederum gelingt, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bei Raumtemperatur zu verflüssigen.

Hierbei addieren insbesondere die aus den aromatischen Monoisocyanaten a) und b) gebildeten Carbodiimide $R-N=C=N-R$, wobei der Rest R für Phenyl-, Toluy-, Benzyl-, -Chlorhexyl- bzw. n-Butyl- steht, gemäß nachstehendem idealisierten Schema das 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan unter Bildung des Uretonimin-monoisocyanats,



das also gleichzeitig ein verkapptes Monocarbodiimid und ein verkapptes Diisocyanat darstellt.

Man erhält lagerstabile Lösungen von Carbodiimidgruppen bzw. verkappte Carbodiimidgruppen enthaltenden Polyisocyanatgemischen, die folgenden NCO-Gehalt und folgende Viskositäten aufweisen:

a) 30,1 % NCO	$\eta = 61 \text{ cP}$
b) 29,4 % NCO	$\eta = 75 \text{ cP}$
c) 28,5 % NCO	$\eta = 980 \text{ cP}$
d) 29,1 % NCO	$\eta = 885 \text{ cP}$
e) 30,5 % NCO	$\eta = 730 \text{ cP}$

Beispiel 19

Durch einfache Temperaturerhöhung von ca. $160 - 165^\circ\text{C}$ auf $180 - 185^\circ\text{C}$ gelingt es wiederum auf Grund der Vergrößerung der Poren des Katalysators F infolge Wärmeausdehnung und erhöhter Quellbarkeit in der verwendeten Diisocyanatmischung,

die Selektivität bei der Carbodiimidisierung auszuschalten, wie die nachstehende Ausführungsform zeigt:

500 Gew.-Teile 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (2 Mol) werden mit 23,8 Gew.-Teilen Phenylisocyanat (0,2 Mol) gemischt und mit 4 Gew.-Teilen des Katalysators F, dessen Herstellung in Beispiel 13 beschrieben wurde, 3 Stunden auf 184°C erhitzt, wobei eine Gasmenge von 12,6 Litern CO₂ (gemessen bei 20°C) entwickelt wird. Hierbei wird nicht nur Phenylisocyanat in Diphenylcarbodiimid und entsprechende Uretoniminmono-isocyanate des 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans umgewandelt, sondern es wird in einem Anteil von etwa 0,4 Mol auch 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in das Diisocyanatocarbodiimid und dessen Uretonimintriisocyanat umgewandelt.

Man erhält lagerstabile, bei Raumtemperatur nicht mehr kristallisierende Lösungen der Verfahrensprodukte in 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

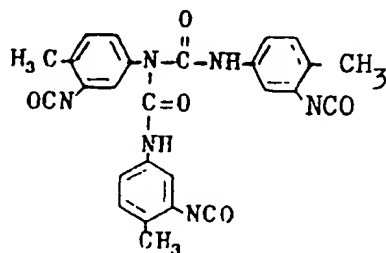
NCO-Gehalt der Lösung: 21,84 %

$\eta_{25^{\circ}\text{C}} = 428 \text{ cP}$

Beispiel 20

Dieses Beispiel veranschaulicht den interessanten Befund, daß auch handelsübliche Lösungen von etwa 30 Gew.-Teilen an Biuretpolyisocyanaten (a), Allophanatpolyisocyanaten (b) bzw. Isocyanuratpolyisocyanaten (c) des 2,4-Toluylendiisocyanats in etwa 70 Gew.-Teilen monomerem Toluylendiisocyanat, wobei z.B. im Fall a) das gelöste Biuretpolyisocyanat nach gel-chromatographischer Analyse aus ca. 35 Gew.-% Triisocyanaten, 25 Gew.-% Tetraisocyanaten, 19 Gew.-% Pentaisocyanaten und ca. 18 Gew.-% sehr hochfunktionellen Biuretpolyisocyanaten besteht, die über Uretidiongruppen verknüpft sein können, mit

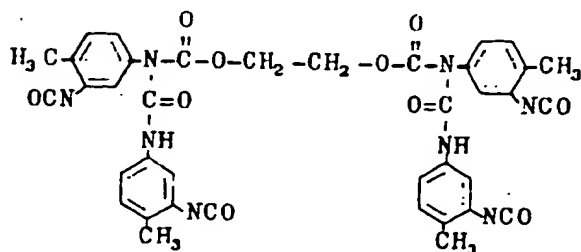
Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahrensweise selektiv carbo-
diimidisiert werden können. Die höhermolekularen Polyiso-
cyanate, z.B. solche der Konstitution



und ihre höhermolekularen Homologen (a)

bzw.

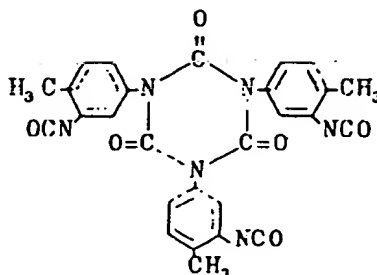
Allophanatpolyisocyanate der idealisierten Konstitution



und ihre höhermolekularen Homologen (b)

bzw.

Isocyanuratpolyisocyanate (c) der idealisierten Konstitution



sowie höhermolekulare mehrkernige Polyisocyanurat-polyisocyanate können offenbar aus sterischen Gründen nicht an die aktiven Zentren der polymeren Matrix F, deren Herstellung in Beispiel 13 beschrieben wurde, gelangen und werden aus diesem Grunde nicht carbodiimidisiert. Lediglich das als "Lösungsmittel" vorliegende Toluylendiisocyanat, am raschesten das 2,4-Toluylendiisocyanat mit seiner p-ständigen NCO-Gruppe, kann leicht an das aktive Zentrum der Matrix diffundieren und dort die Carbodiimid-Reaktion eingehen.

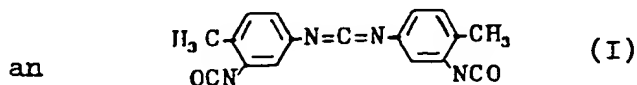
Die Carbodiimidisierungsreaktion verläuft vermutlich in folgenden Schritten:

- (1) primäre Bildung des festen Phosphinimins unter CO_2 -Abspaltung an der Matrix
- (2) Addition eines weiteren Toluylendiisocyanatmoleküls an das unlösliche Matrix-Phosphinin
- (3) Zerfall des gebildeten 4-gliedrigen Ringes in das Carbodiimid
- (4) Ablösung des Carbodiimides von der Matrix und gleichzeitige Rückbildung der Phospholinoxid- bzw. Phosphin-Matrix.

Die etwa 30%igen Lösungen der vorgenannten Polyisocyanate (a) bis (c) in Toluylendiisocyanat (Isomerenverhältnis 2,4:2,6 = 80 : 20) weisen folgende NCO-Gehalte und Viskositäten auf:

(a)	41,5	% NCO	$\eta_{20^{\circ}\text{C}} =$	212	cP
(b)	39,8	% NCO	$\eta_{20^{\circ}\text{C}} =$	320	cP
(c)	38,7	% NCO	$\eta_{20^{\circ}\text{C}} =$	290	cP

Durch Einwirkung von 24 Gew.-Teilen des Katalysators F auf 2000 Gew.-Teile dieser Mischungen (a), (b) und (c) entstehen nach 6-stündiger Reaktionszeit bei 160°C unter Freisetzung von etwa 37,6 l CO_2 (entsprechend der Bildung von etwa 1,68 - 1,72 Mol

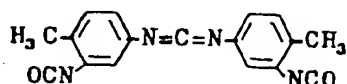


bzw. Isocyanatouretionimin-Addukten aus (I) und monomeren Toluylendiisocyanat bzw. Addukten aus (I) und den Allophanat-, Biuret- oder Isocyanurat-polyisocyanaten) noch völlig gelfreie Verfahrensprodukte. Sie besitzen folgende NCO-Gehalte und Viskositäten:

a)	34,9	% NCO	$\eta_{20^{\circ}\text{C}} =$	570	cP
b)	32,3	% NCO	$\eta_{20^{\circ}\text{C}} =$	830	cP
c)	31,4	% NCO	$\eta_{20^{\circ}\text{C}} =$	685	cP

Beispiel 21

Das folgende Beispiel zeigt, daß Mischungen aus Toluylendiisocyanat-2,4 und Toluylendiisocyanat-2,6, in denen das Isomerenverhältnis etwa bei 65 : 35 liegt, in glatter Reaktion im Verlaufe von 5 Stunden bei 152°C mit dem in Beispiel 13 beschriebenen Katalysator F unter bevorzugter Carbodiimidisierung des 2,4-Isomeren zu Polyisocyanatgemischen mit besonders niedriger Viskosität modifiziert werden können. So werden z.B. 3132 Gew.-Teile eines derartigen Toluylendiisocyanat-Isomerengemisches (18 Mol) mit 36 Gew.-Teilen eines perlformigen Katalysators F im Verlaufe von 5 Stunden bei 152°C unter Entwicklung von 112,4 l CO₂ zu einer bemerkenswert niedrigviskosen Mischung umgesetzt, die etwa 5 Mol



bzw. dessen Triisocyanatouretonimin-Addukt enthält.

NCO-Gehalt der Lösung : 34,4 %

$\eta_{20^\circ\text{C}}$: 8,53 cP

Die Lagerstabilität ist über einen geprüften Zeitraum von 6 Monaten hinweg hervorragend. In geschlossenen Gefäßen tritt kein CO₂-Überdruck und keine Viskositätszunahme auf. Die Gleichgewichtskonzentration an Uretonimintriisocyanaten im Polyisocyanatgemisch liegt bei nahezu 70 Gew.-%.

Beispiel 22

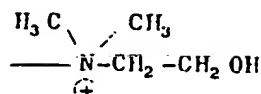
Dieses Beispiel zeigt, daß der für Toluylendiisocyanate hochwirksame Carbodiimidisierungskatalysator F (aus Beispiel 13) im Temperaturbereich von 150 - 155°C gegenüber 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, seinen Isomeren und deren Lösungen in mehrkernigen Polyisocyanatgemischen, wie man sie durch Phosgenierung von technischen Anilin-Formaldehyd-Kondensaten erhält, praktisch völlig inert ist, so daß in diesem Temperaturbereich Mono- und Diisocyanate mit kleineren molekularen Dimensionen selektiv in Gemischen mit derartigen höhermolekularen Polyisocyanaten glatt und ohne Gelbildung carbodiimidiert werden können.

a) 1000 Gew.-Teile (4 Mol) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan werden bei 148 - 150°C mit 12 Gew.-Teilen des Katalysators F (aus Beispiel 13) 2 Stunden behandelt. Dabei findet praktisch keine Carbodiimidbildung statt. Beim Abkühlen kristallisiert das 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan in praktisch unveränderter Form wieder aus.

b) Ebenso wie unter a) beschrieben verhalten sich mehrkernige Polyisocyanatmischungen, die aus Anilin-Formaldehyd-Kondensaten durch Phosgenierung erhalten wurden und NCO-Gehalt von 33 - 28 Gew.-% sowie Viskositäten von 100 bis 600 cP aufweisen.

c) Fügt man diesen Polyisocyanaten unter den Bedingungen von Versuch a) jedoch etwa 5 - 8 % an Toluylendiisocyanat, Phenylisocyanat oder Tolylisocyanat hinzu, so werden diese relativ niedermolekularen Isocyanate rasch selektiv carbodiimidiert.

d) Verfährt man analog a), verwendet jedoch die in Beispiel 13 C beschriebene Katalysatormatrix, die basische Gruppen der Konstitution

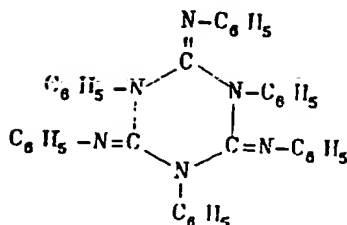


als Ankergruppen für das Katalysatormolekül enthält, so setzt die Carbodiimidisierung von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bereits bei 150°C ein. Im Verlauf von 1 Stunde werden dabei etwa 0,1 Mol des Carbodiimid-diisocyanats (berechnet aus der gemessenen Menge von ca. 4,4 g CO₂) gebildet. Man kann also durch Variation der unlöslichen Katalysatoren sowohl selektive als auch gemeinsam ablaufende Carbodiimidisierungen in Isocyanatgemischen durchführen.

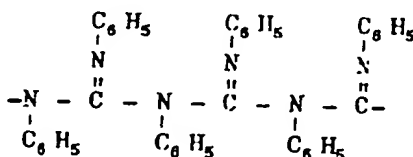
Beispiel 23

Dieses Beispiel veranschaulicht nochmals, daß Monoisocyanate mit kleineren molekularen Dimensionen, als sie Molekülen wie Toluylendiisocyanat oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan zukommen, sehr viel rascher und bereits bei relativ niedrigen Temperaturen in Carbodiimide überführt werden können. So setzt die Carbodiimidbildung aus Toluylendiisocyanaten bei Verwendung des Katalysators F (aus Beispiel 13) etwa bei 150°C zügig ein, während das kleinere Molekül Phenylisocyanat bereits bei 130 - 132°C, also bei etwa um 20°C verminderter Temperatur, rasch quantitativ carbodiimidisiert werden kann.

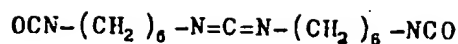
238 Gew.-Teile Phenylisocyanat (2 Mol) werden mit Katalysator F bei 128- 130°C im Verlaufe von 4 Stunden unter Entwicklung von 22,4 l CO₂ (gemessen bei 20 °C) in Diphenylcarbodiimid umgewandelt. Das bei 25°C flüssige Diphenylcarbodiimid reagiert jedoch nach ca. 8 Stunden Lagerzeit selbst bei hohem Reinheitsgrad zu verschiedenartigen Addukten bzw. Polymerisationsprodukten, z.B. solchen der idealisierten Konstitution



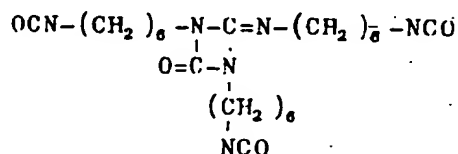
1



•

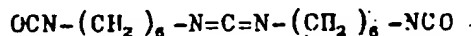


unter Entwicklung von 12,6 Litern CO_2 übergeführt. Man erhält eine Polyisocyanat-Mischung mit einem NCO-Gehalt von 31,4 Gew.-% und einer Viskosität von nur 55 cP bei 25°C . Während der Reaktion sind etwa 0,5 Mol des Diisocyanatocarbodiimides entstanden, wovon auf Grund IR-spektroskopischer Bestimmungen mindestens 70 - 75 % durch überschüssiges Hexamethyldiisocyanat zu Uretonimintriisocyanaten der Konstitution

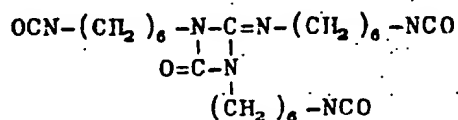


weiterreagiert haben.

b) Verwendet man hingegen 4 Gewichtsteile des Katalysators F, der ein engeres aktives Zentrum enthält, so werden erst bei etwa 180°C in etwa 5,5 Stunden 0,5 Mol an



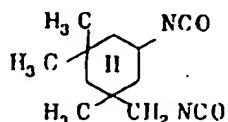
gebildet. Durch die Bildung des Uretonimins



wird auch hier die Polymerisation der Carbodiimide in Richtung polymerer Imino-cyanurate bzw. Polyguanidine unterbunden.

Beispiel 25

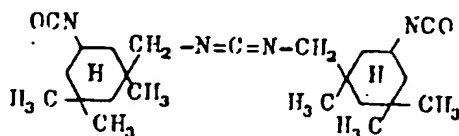
Auch das cycloaliphatische Diisocyanat



(Isophorondiisocyanat)

kann mit dem Katalysator C aus Beispiel 13 bei etwa 160 - 165°C in glatter Reaktion carbodiimidisiert werden.

444 Gew.-Teile (2 Mol) des cycloaliphatischen Diisocyanates werden mit einer Katalysatormischung aus 4 Gew.-Teilen F und 4 Gew.-Teilen C 4 Stunden lang bei 165°C unter Freisetzung von 12,2 Litern CO₂ umgesetzt, wobei etwa 0,5 Mol

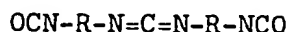


entstehen. NCO-Gehalt der Lösung: 25,2 %.

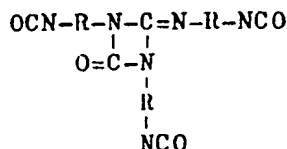
Auch hier wird anschließend nahezu quantitativ, das Triisocyanatouretonimin gebildet, so daß man eine Lösung von ca. 311 Gew.-Teilen Triisocyanatouretonimin in etwa 111 Gew.-Teilen Isophorondiisocyanat erhält (= ca. 73,5 Gew.-%ige Lösung).

Beispiel 26

Man kann die Carbodiimidisierung von Toluylendiisocyanaten, von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und von beliebigen anderen aromatischen Diisocyanaten auch über die Stufe der Diisocyanatocarbodiimide



bzw. über die Stufe der Triisocyanatouretonimine



hinaus in Substanz oder in Lösung, insbesondere mit dem Katalysator C aus Beispiel 13 bis zu hochmolekularen α, ω -Diisocyanatopolycarbodiimiden weiterführen. Die Verfahrensprodukte haben pulvrige Konsistenz. Im Falle der hochmolekularen Polycarbodiimide des 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans schmelzen diese Pulver bei 180 - 220°C, im Falle der Polycarbodiimide des p-Phenylendiisocyanates über 320°C, während pulvrige α, ω -Diisocyanatopolycarbodiimide der isomeren Toluylendiisocyanate schon bei 110 - 140°C erweichen und meist in Methylenchlorid löslich sind. Derartige hochmolekulare, α, ω -NCO-Gruppen enthaltende Polycarbodiimide können in der Schmelze oder oft mit Vorteil in Gegenwart von Lösungsmitteln (vorzugsweise Xylol, Äthylenbenzol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff oder Tetramethylsulfon) hergestellt werden. Die sich intermediär bildenden Isocyanatouretonimine oder Polyuretonimine spalten dabei bereits bei 130°C auf und wandeln sich quantitativ in Polycarbodiimide um.

So erhält man z.B. aus

- a) 2 Mol 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan
- b) 2 Mol 2,4'-Toluylendiisocyanat

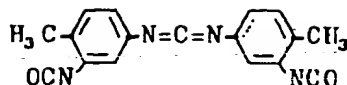
jeweils mit 6 Gew.-Teilen des Katalysators C (aus Beispiel 13) schaumartige, leicht pulverisierbare Massen, die hochmolekulare α,ω -Diisocyanatopolycarbodiimide darstellen, sofern man die Reaktion bei 160 - 180°C soweit treibt, daß etwa 43 - 44 Liter CO₂ gebildet werden.

Im Falle der Herstellung sehr schwerlöslicher Pulver, z.B. aus p-Phenylendiisocyanat oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, kann der kugelförmige oder pulvrige Katalysator im Polycarbodiimid belassen werden. Bei der Verpressung unter Wasserausschluß erhält man aus derartigen Polycarbodiimiden harte, thermoplastisch verformbare Massen, die bei 250 - 390°C erweichen und thermisch sehr beständige Kunststoffe darstellen.

Beispiel 27

(Verwendungsbeispiel)

200 Gew.-Teile (a) eines linearen Adipinsäure-Äthylenglykopolyesters der OH-Zahl 67 bzw. (b) eines linearen Polyäthers aus Propylenoxid (OH-Zahl 56) werden 0,5 Stunden bei 120°C im Wasserstrahlvakuum entwässert und anschließend jeweils mit 85 Gew.-Teilen (0,34 Mol) 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bei 120°C in die α,ω -Diisocyanatopräpolymeren überführt. Anschließend werden in situ in diesen NCO-Präpolymeren 34,8 Gew.-Teile (0,2 Mol) Toluylen-2,4-diisocyanat mit 4 g des Katalysators F (aus Beispiel 13) selektiv unter Abspaltung von 2,2 g Kohlendioxid bei 150°C in Diisocyanato-carbodiimide überführt, wobei 0,05 Mol des Carbodiimides



gebildet werden. Die Isocyanatprepolymermischungen (a') und (b') werden 50 Gew.-%ig in Dimethylformamid gelöst und vom Katalysator durch Filtration befreit. Die erhaltenen Lösungen von (a') bzw. (b') härten nach Zusatz von 0,5 Gew.-Teilen Zink-octoat an der Luft in dünner Schicht auf metallischen oder Holzunterlagen nach 24 Stunden bei Raumtemperatur zu elastischen flexiblen Filmen aus, die eingebaute Carbodiimidgruppen als kettenverlängerndes Segment enthalten.

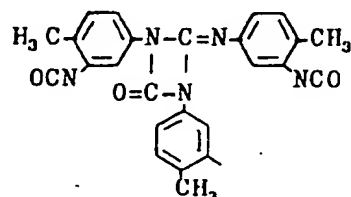
Durch Kettenverlängerung von Lösungen der Isocyanatprepolymermischungen (a') und (b') mit 0,48 Mol Äthylendiamin oder 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan ("Isophorondiamin") werden hochmolekulare, carbodiimidgruppenhaltige Lösungen erhalten, die sich durch Entfernung des Lösungsmittels in zähelastische Filme und Überzüge überführen lassen, welche auf beliebigen Unterlagen wie Papier, Textilien, Metallblechen oder Glas eine gute Haftung zeigen.

Durch Kettenverlängerung der 50%igen Lösungen (a') und (b') mit 0,4 Mol Butandiol in 30 Gew.-%iger Dimethylformamidlösung bei 100°C erhält man wiederum hochmolekulare Polyurethane, die als kettenverlängerndes Element Carbodiimidgruppen enthalten, da die vorhandenen Uretóhmingruppen bei der Kettenverlängerung aufgespalten werden.

Beispiel 28

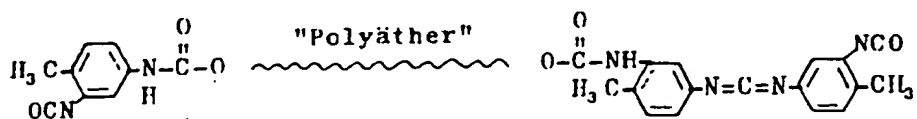
Man setzt 200 Gew.-Teile eines wasserfreien α,ω -Dihydroxypropylenglykolpolyäthers mit der OH-Zahl 56 (Durchschnittsmolekulargewicht 2000) bei 130°C mit 48,4 Gew.-Teilen der in Beispiel 14 F beschriebenen Isocyanatocarbodiimid-Iso-

cyanatouretonimin-Mischung mit einem NCO-Gehalt von 34,9 %
um, die etwa 70 Gew.-% Uretoniminpolyisocyanate der Kon-
stitution



enthält.

Man erhält wegen der bei 130°C leicht erfolgenden Aufspaltung
der Isocyanatouretonimine NCO-Prepolymere, die, idealisiert
dargestellt, Isocyanatocarbodiimidgruppen entsprechend der
Formel



enthalten. Die Präpolymeren reagieren in dünner Schicht
auf Glas-, Metall- oder Holzunterlagen mit Luftfeuchtigkeit
zu Polyharnstoffen, die Carbodiimidgruppen als kettenver-
längernde Segmente enthalten und gehen in hochelastische
Filme über.

Beispiel 29

Dieses Beispiel zeigt, daß man in glatter Reaktion aus den er-
findungsgemäßen, Diisocyanatocarbodiimide bzw. Isocyanatoureton-
imine enthaltenden Lösungen elastische Schaumstoffe herstellen

kann, die eingebaute Carbodiimidgruppen bzw. Uretonimin-
gruppen als verkappte Carbodiimide enthalten:

100 Gew.-Teile eines Polypropylenglykoläthers, bei dessen
Herstellung Trimethylolpropan und 1,2-Propylenglykol (1:1)
als Starter verwendet wurden (OH-Zahl 47), 2,7 Gew.-Teile
Wasser, 0,8 Gew.-Teile eines Siliconstabilisators, 0,1 Gew.-
Teile permethyliertes Diäthylentriamin und 0,23 Gew.-Teile
eines Zinn-(II)-Salzes der 2-Äthylcapronsäure werden mit-
einander vermischt. Zu dieser Mischung werden 63,5 Gew.-Teile
der erfindungsgemäßen Mischung aus Beispiel 14 F mit einem
NCO-Gehalt von 34,9 % zugesetzt und mit einem hochtourigen
Rührer gut vermischt. Der entstehende weiße elastische
Schaumstoff ist weitgehend offenzellig und hat ein Raume-
gewicht von ca. 39 kg/m^3 .

Patentansprüche:

- (1) Lagerstabile, katalysatorfreie Gemische von gegebenenfalls nur teilweise carbodiimidisierten Mono- und/oder Polyisocyanaten, die gegebenenfalls carbodiimidgruppenfreie Mono- und/oder Polyisocyanate enthalten.
2. Gemisch aus
 - (a) 100 Gew.-Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und/oder 1,5-Naphthylendiisocyanat und
 - (b) 5 - 30 Gew.-Teilen an Diisocyanatocarbodiimiden des Toluylendiisocyanats bzw. den entsprechenden Triisocyanatouretoniminen
3. Gemisch aus
 - (a) 100 Gew.-Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und/oder 1,5-Naphthylendiisocyanat und
 - (b) 10 - 30 Gew.-Teilen an Carbodiimiden des Phenylisocyanats, Hexamethylendiisocyanats, Tetramethylendiisocyanats, Cyclohexylisocyanats oder Tolylisocyanats bzw. deren Uretoniminen.
4. Gemisch aus
 - (a) 100 Gew.-Teilen Toluylendiisocyanat und
 - (b) 5 - 30 Gew.-Teilen an Carbodiimiden des Phenylisocyanats oder Tolylisocyanats bzw. deren Uretoniminen.

5. Gemisch aus

(a) 100 Gew.-Teilen an modifiziertem Toluylendiisocyanat, welches 10 bis 40 Gew.-% an Biuret-, Allophanat-, Urethan- oder Isocyanuratpolyisocyanaten auf Basis Toluylendiisocyanat enthält, und

(b) 10 bis 20 Gew.-Teilen an Toluylendiisocyanatcarbodiimid bzw. dessen Uretonimin.

6. Gemisch aus

(a) 100 Gew.-Teilen an Biuretpolyisocyanaten des Hexamethylendiisocyanats und

(b) 10 bis 30 Gew.-Teilen des Carbodiimids von Hexamethylendiisocyanat bzw. dessen Uretonimin.

7. Mischungen aus

(a) 100 Gew.-Teilen α, ω -Diisocyanatopräpolymeren aus 1 Mol α, ω -Dihydroxypolyestern oder -polyäthern mit einem Molekulargewicht zwischen 400 und 10 000 und 1,4 - 2,5 Mol an Toluylendiisocyanat, Diisocyanatodiphenylmethan oder Hexamethylendiisocyanat und

(b) 5 - 30 Gew.-Teilen an Carbodiimiden bzw. Carbodiimiddiisocyanaten bzw. den entsprechenden Uretoniminen von Phenylisocyanat, Tolylisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylendiisocyanat oder Toluylendiisocyanat.

8. Verfahren zur Herstellung von Gemischen nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Mono- und/oder Polyisocyanate in Kontakt mit hochmolekularen, unlöslichen Katalysatoren bringt, welche aus einer hochmolekularen, unlöslichen, anorganischen oder organischen Matrix und über ionische Bindungen mit dieser Matrix verknüpften niedermolekularen Carbodiimidisierungskatalysatoren bestehen, nach Erreichen des gewünschten Carbodiimidisierungsgrades den hochmolekularen, unlöslichen Katalysator entfernt und anschließend gegebenenfalls carbodiimidgruppenfreie Mono- und/oder Polyisocyanate hinzufügt.
9. Verwendung von Isocyanat- und Carbodiimid- und/oder Uretonimin-Gruppen enthaltenden Gemischen nach Anspruch 1 bis 7 zur Herstellung von Polyurethankunststoffen.

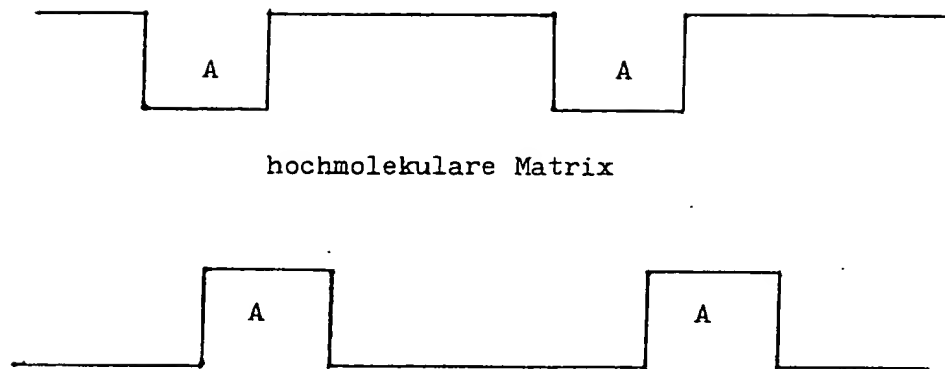
84
Leerseite

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2504400

- 82

FIGUR 2



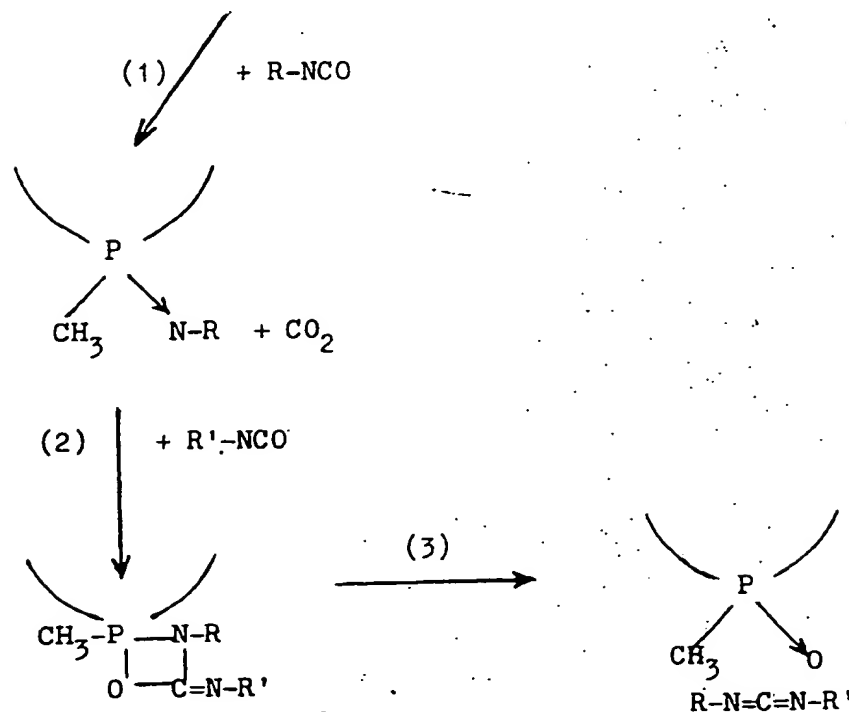
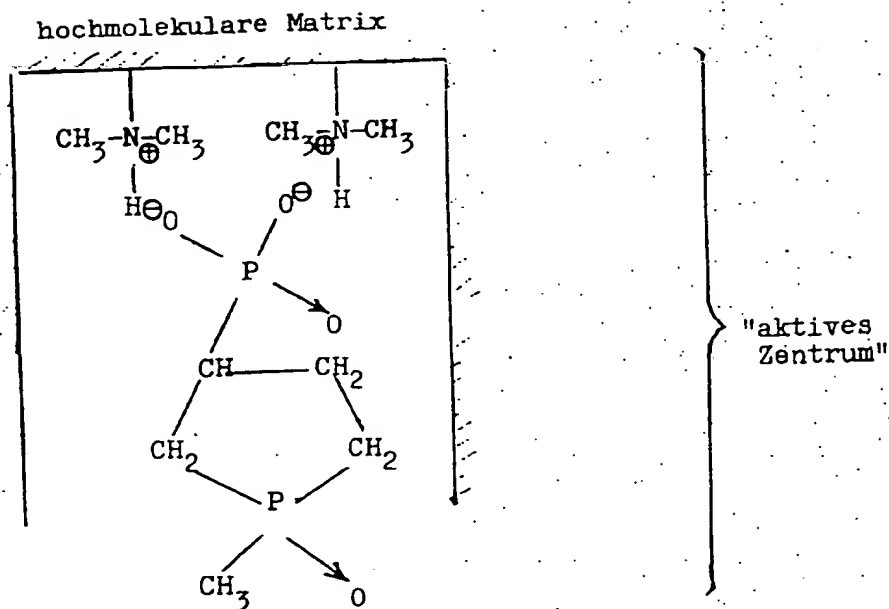
hochmolekulare Matrix

609832/0810

Le A 16 206

- 82 -

FIGUR 1



Le A 16 206

- 81 -